

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADO FENTON NO
TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COUROS
VISANDO O SEU REÚSO

MARCELO JOSÉ DE PÁDUA

Ribeirão Preto, SP

2017

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADO FENTON NO
TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COUROS
VISANDO O SEU REÚSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Maristela S.
Martinez

Ribeirão Preto, SP

2017

Marcelo José de Pádua

“ Aplicação do processo de oxidação avançado feton no tratamento do efluente da indústria de acabamento de couros visando o seu reuso”.

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

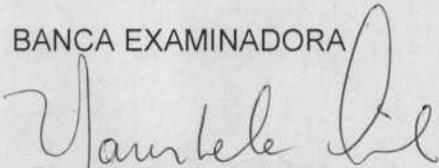
Orientadora: Maristela Silva Martinez

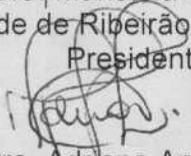
Área de concentração: Tecnologia Ambiental

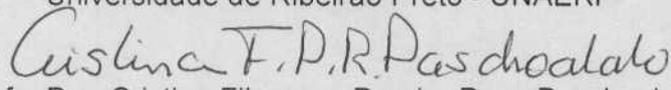
Data de defesa: 14 de dezembro de 2016

Resultado: Aprovado

BANCA EXAMINADORA


Profa. Dra. Maristela Silva Martinez
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP
Presidente


Profa. Dra. Adriana Aparecida Lopes
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP


Profa. Dra. Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Ribeirão Preto
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais esta grande conquista.

À minha orientadora Prof. Dra. Maristela S. Martinez pela dedicação e compreensão durante a realização de todo o trabalho.

Aos colegas Bruno Moreira da Silva e Matheus Torelli pela colaboração.

RESUMO

A disponibilidade de água é um fator de suma importância para a indústria em geral. E isto tem se tornado um desafio para os empreendimentos que são alto consumidores de recurso hídrico em seus processos produtivos. O setor de acabamento de couro trata-se de uma destas atividades que são alto consumidores de água. Visto a escassez hídrica, vivenciada nos últimos anos no Brasil, a reutilização do efluente industrial após o seu tratamento torna-se ação inevitável. Diante do problema o presente trabalho visa demonstrar a aplicação do processo de oxidação avançado (POA) Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) no efluente da indústria de acabamento de couro como alternativa viável para o seu reúso em lavagem de pisos, jardinagem e descargas de sanitários da indústria. Tendo em vista a indústria de acabamento de couro utilizar altos teores de corantes em seus processos o efluente em regra é recalcitrante. Com isto aplicação do Fenton na proporção 2x H_2O_2 , após o tratamento físico-químico existente na própria empresa, demonstrou-se como alternativa eficaz na melhoria das condições do efluente, a fim de reutilizá-lo para fins menos nobres na indústria.

Palavras chave: Couro, Tratamento de efluentes, Fenton.

ABSTRACT

Water availability is a major factor for the industry in general. And this has become a challenge for enterprises that are high consumers of water resources in their productive processes. The leather finishing industry is one of these activities that are high water consumers. Given the water shortage experienced in recent years in Brazil, the reuse of the industrial effluent after its treatment becomes inevitable. In view of the problem the present work aims to demonstrate the application of POA Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) in the effluent of the leather finishing industry as a viable alternative for its reuse in floor washing, gardening and discharges of industry toilets. In view of the leather finishing industry use high levels of dyes in their processes the effluent as a rule is recalcitrant. With this application of Fenton in the proportion 2x H_2O_2 , after the physical-chemical treatment existing in the company itself, it has proved to be an effective alternative in improving the effluent conditions in order to reuse it for less noble purposes in the industry. The effluent had considerable reductions in DBO, DQO and COT, important parameters for the reuse capacity of the effluent after treatment.

Keywords: Leather. Effluent Treatment. Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Recipiente de Coleta do Efluente.....	59
Figura 2 – Recipiente de Transporte do Efluente.....	60
Figura 3 – Reator Utilizado para Aplicação do POA.....	62
Figura 4– Filtro de Areia Utilizado para Filtração do Efluente Após Aplicação do POA	64
Figura 5– Filtro de Areia (Detalhe).....	64
Figura 6 – Fluxograma com as etapas do processo produtivo.....	66
Figura 7– Caixa Desarenadora.....	69
Figura 8 – Peneira Rotativa.....	69
Figura 9 – Caixa de Equalização/Coagulação/Floculação/Semedimentação.....	71
Figura 10 – Fluxograma com as etapas do tratamento de efluentes da empresa.....	72
Figura 11– Resultados da aplicação de traçador no filtro.....	77
Figura 12– Comparação dos Parâmetros DBO – DQO – COT após aplicação do Fenton $1xH_2O_2$	80
Figura 13 – Comparação dos Parâmetros DBO – DQO – COT após aplicação do Fenton $2xH_2O_2$	82
Figura 14 – Efluente Antes e Pós Aplicação do Fenton.....	83
Figura 15 – Vista Superior do Efluente Antes e Pós Aplicação do Fenton.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros analisados na caracterização do efluente industrial com os métodos e equipamentos empregados.....	61
Tabela 2 – Caracterização do Efluente Inicial (Bruto) coletado após tratamento Físico-Químico na Empresa.....	73
Tabela 3 – Caracterização do Efluente Após tratamento (POA) Fenton $1xH_2O_2$	78
Tabela 4 – Caracterização do Efluente Após tratamento (POA) Fenton $2xH_2O_2$	80
Tabela 5 – Percentual de Eficiência na Aplicação do POA – Fenton $1xH_2O_2$	84
Tabela 6 – Percentual de Eficiência na Aplicação do POA – Fenton $2xH_2O_2$	85

LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS

COT - Carbono Orgânico Total
Cr – Cromo
DBO - Demanda Bioquímica de oxigênio
DQO - Demanda Química de oxigênio
DTIE - Division of Technology, Industry and Environment
ETEI - Estação de tratamento de efluentes industriais
Fe – Ferro
g – Grama
g/L - Grama por litro
h – Hora
H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
kg – Quilograma
km³ - Quilômetro cúbico
L – Litro
L/h - Litro por hora
m – Metro
mg/L - Miligrama por Litro
mL - Mililitro
mm – Milímetro
Mn – Manganês
mS/cm - Milisemens por centímetro
NaCl - Cloreto de Sódio
NBR - Norma Brasileira Regulamentadora
ONU - Organização das nações unidas
P+L - Produção mais limpa
Pb – Chumbo
pH - Potencial Hidrogeniônico
POA - Processo Oxidativo Avançado
PPM - Partes por milhão
RPM - Rotações por minuto
s – Segundo
SST - Sólidos Suspensos Totais
ST - Sólidos totais
UH - Unidade Hazen
UNEP - United Nations Environment Program
UT - unidade de Turbidez
UV - Ultra Violeta
Zn – Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
	2.1 Objetivos Específicos.....	16
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
	3.1 GESTÃO DE RECURSO HÍDRICO.....	17
	3.1.1 Gestão de Recurso Hídrico na Indústria.....	20
	3.2 Disponibilidade da Água.....	21
	3.2.1 Uso Irracional da Água.....	22
	3.3 Indústria de Acabamento de Couro.....	23
	3.3.1 Etapas do Acabamento do Couro.....	24
	3.3.1.1 Acabamento molhado (ou Pós-Curtimento).....	24
	3.3.1.2 Pré-Acabamento.....	24
	3.3.1.3 Acabamento Final.....	25
	3.4 UTILIZAÇÃO DA ÁGUA NA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO....	25
	3.5 Produção Mais Limpa.....	27
	3.6 Tratamento de Efluente Industrial.....	30
	3.6.1 Neutralização.....	32
	3.6.2 Filtração e Centrifugação.....	32
	3.6.3 Precipitação Química.....	33
	3.6.4 Coagulação, Floculação e Sedimentação ou Flotação.....	33
	3.6.5 Tratamento Biológico.....	34
	3.6.6 Oxidação ou Redução Química.....	34
	3.7 O Reúso do Efluente Tratado na Indústria.....	35
	3.7.1 Matéria-Prima.....	36
	3.7.2 Uso Como Fluido Auxiliar.....	36
	3.7.3 Uso Para Geração de Energia.....	36

3.7.4	Uso Como Fluido de Aquecimento e/ou Resfriamento.....	37
3.7.5	Transporte e Assimilação de Contaminantes.....	38
3.8	CLASSIFICAÇÃO DO REÚSO DE EFLUENTE TRATADO.....	38
3.8.1	Reúso Macroexterno.....	38
3.8.2	Reúso Macrointerno.....	39
3.8.3	Reúso Interno Específico.....	39
3.8.3.1	Reúso Direto de Efluentes.....	41
3.8.3.2	Reúso de Efluentes Tratados.....	41
3.8.4	Análise do Sistema de Reúso.....	42
3.9	Reúso Do Efluente Tratado Em Curtumes.....	45
3.10	Utilização do Processo Oxidativo Avançado (POA) no Tratamento de Efluente	46
3.11	Desafios do Tratamento do Efluente de Acabamento de Couro.....	51
3.12	O POA Fenton na Eliminação de Cor de Efluente Industrial.....	53
3.13	A Eficiência da Aplicação do POA Fenton em Recalcitrantes.....	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1	Caracterização da indústria de acabamento de couros em estudo.....	57
4.2	Coleta do Efluente para Aplicação do POA.....	58
4.3	Caracterização do Efluente inicial.....	60
4.4	Aplicação do Fenton.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	DESCRIÇÃO Do processo produtivo da indústria de acabamento de couro em estudo.....	66
5.2	DIAGNÓSTICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO EXISTENTE NA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO.....	68
5.3	Caracterização do Efluente inicial (bruto).....	72
5.4	aplicação do poa fenton.....	77
5.4.1	Resultado do ensaio do traçador.....	77
5.4.2	Resultados da aplicação do Fenton 1xH ₂ O ₂	78

5.4.3	Resultados da aplicação do Fenton $2xH_2O_2$	80
5.5	Comparativo Após a Aplicação do POA – Fenton.....	83
6	Concluões.....	86
7	REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

Durante séculos as grandes massas de água foram consideradas como reservatórios inesgotáveis, capazes de fornecer água eternamente e de receber e absorver quantidades ilimitadas de despejos provenientes da atividade humana. Essencial à subsistência e às suas atividades antrópicas, em particular as referentes à produção econômica de bens e serviços, a disponibilidade de água é aspecto fundamental do desenvolvimento econômico, pois, ao contrário de outros recursos, não pode ser substituída na maior parte de suas utilizações.

A indústria sendo grande responsável pela sustentabilidade econômica de um país trata-se de grande consumidora de recurso hídrico. Já há algumas décadas os gestores públicos, bem como a própria legislação tem imposto ao setor industrial o gerenciamento de seus efluentes com despejos dentro dos parâmetros e padrões tecnicamente visto como viáveis para lançamento nos corpos de água, a exemplo da demanda bioquímica de oxigênio (DBO); demanda química de oxigênio (DQO); óleos e graxas; surfactantes; sólidos, temperatura e pH. Esta preocupação ambiental ocorre em virtude da conscientização da sociedade quanto à necessidade urgente de preservação, visto as consequências vivenciadas tendo como causas impensadas e inconsequentes impactos ambientais ocorridos no passado. Uma destas consequências que se impõe como grande dificuldade socioambiental trata-se da escassez da água, que vem se agravando ano após ano.

Em virtude desta escassez, que inclusive vem “assustando” os empreendedores, proprietários de indústrias altamente consumidoras de água, surge-se a necessidade de estudar e viabilizar os reúsos dos efluentes tratados.

As indústrias em sua grande maioria, devido às legislações vigentes, possuem seus tratamentos de efluentes industriais em operação. Estes tratamentos têm por fim atender os parâmetros e eficiência dos padrões de lançamentos dos efluentes tratado nos corpos de água. Estes tratamentos, chamados convencionais, são compostos pelo nível preliminar, primário e secundário. Todavia, visto a necessidade de as indústrias procederem ao reúso dos seus efluentes tratados faz-se surgir estudos quanto a complementação dos seus tradicionais métodos de tratamentos por técnicas mais avançadas disponível no mercado, a exemplo dos processos de oxidação avançados ou mesmo a operação de tratamentos terciários.

Dentre os vários métodos de processos oxidativos avançados o Fenton destaca-se pela sua simplicidade de aplicação, bem como fácil acesso dos seus componentes no mercado.

Uma das indústrias mais tradicionais da história do homem trata-se do setor curtumeiro. A arte de transformar o couro em peças e artefatos, mormente o calçado, é uma atividade milenar. Com o passar dos anos esta indústria, em atendimento as novas tendências do mercado, vem aperfeiçoando os seus processos produtivos, produzindo variedades de cores e formas de couro. Para tanto, além da grande quantidade de produtos químicos que se consome, utiliza-se ainda, alta escala de corantes, em seus processos. Por este motivo o efluente destas indústrias, principalmente, das chamadas acabadoras de couro possui alto teores de cor, DQO, bem como surfactantes. A remoção destes componentes químicos do efluente tratado para sua reutilização trata-se de grande desafio.

O efluente utilizado no desenvolvimento do presente estudo foi a solução disponível após o tratamento físico químico de uma empresa de acabamento de couro situada na cidade de São Sebastião do Paraíso, MG. Foi avaliada a ação do

reagente Fenton como tratamento complementar do efluente coletado para fins de reúso.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a avaliação da ação do reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) como tratamento complementar de efluente de indústria acabadora de couro para reuso do efluente tratado.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Diagnóstico do tratamento de efluentes existente na indústria;
- ✓ Caracterização do efluente pós-físico-químico da indústria de acabamento de couro;
- ✓ Avaliação do efeito de dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} no efluente industrial estudado;
- ✓ Avaliação dos padrões obtidos pelo tratamento do efluente industrial da empresa de acabamento de couro, visando o reuso.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 GESTÃO DE RECURSO HÍDRICO

Em todos os ramos da indústria é grande a preocupação com os impactos negativos gerados pelas atividades industriais ao meio ambiente. As mudanças climáticas têm gerado discussões sob a ótica governamental e uma consequente pressão quanto à urgente necessidade de redução da emissão de gases do efeito estufa e da geração de resíduos. Estas medidas visam mudanças na tentativa de “salvar” o planeta, pois forçam os empresários a se conscientizarem e, assim, cumprirem a sua responsabilidade social com adoção de medidas de gestão ambiental. (FARIA, 2011).

Após muitos equívocos acerca do bem natural chamado água, visto que se acreditava como um bem ilimitado, conclui-se que a água se trata de um bem essencial à vida, que é um recurso renovável, mas não ilimitado. Isto vem sendo alertado e tem se tornado mais claro para a sociedade, ao longo dos últimos anos, à medida que a pressão sobre os recursos hídricos cresce de forma significativa, em várias regiões do planeta. As demandas por água aumentam, principalmente, em função do aumento populacional e de expansão de atividades produtivas, agrícolas e industriais, que a utilizam como insumo importante. Assim, em certas regiões, têm-se demandas crescentes concorrentes (abastecimento público X atividades produtivas), o que pode gerar conflitos pelo uso da água nestas áreas. Por outro lado, verificam-se ofertas decrescentes – em quantidade e/ou qualidade: por exemplo, regiões com escassez de água, devido a rebaixamento de águas subterrâneas por super exploração e/ou a mudanças no regime hidrológico, com diminuição de pluviosidade e de recarga de aquíferos; mananciais degradados pela

ação antrópica, seja por esgotamento doméstico ou por poluição proveniente de atividades agrícolas ou industriais. Neste contexto e até em consonância com a lei de mercado da oferta e da procura, torna-se gradativamente mais difícil e oneroso, obter água para seus diversos usos. (PACHECO, 2010).

A prática do uso racional de água por toda a sociedade torna-se cada vez mais importante e urgente. Não há mais tempo para o desperdício, tendo em vista que a escassez não é mais uma preocupação com o futuro, o problema é existente e demonstra-se cada vez mais grave. Ao longo das últimas três décadas, esta percepção vem crescendo de forma gradual e vários setores da sociedade iniciaram planos e ações voltadas à gestão de recursos hídricos. O governo, em suas três esferas, já tem políticas e institutos legais voltados ao gerenciamento destes recursos, visando disciplinar o seu uso e garantir a proteção e a disponibilidade da água para os seus mais variados usos (FARIA, 2011).

Um dos principais marcos da história, no que tange a necessidade de gerenciar a água foi a criação da Lei Federal 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Esta lei institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Segundo o artigo 1º “a água é um bem de domínio público; a água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico; em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais; a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas; a bacia hidrográfica e a unidade territorial para implantação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos; a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades’. No artigo 5º são dispostos os instrumentos da Política

Nacional de Recursos Hídricos: os Planos de Recursos Hídricos; o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, a outorga dos direitos de uso de recursos hídricos; a cobrança pelo uso de recursos hídricos; a compensação a municípios; o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos. (CUNHA, 2011).

Segundo (FARIA, 2011) a gestão da água compreende a articulação do conjunto de ações dos diferentes agentes sociais que utilizam estes recursos. A gestão da água objetiva compatibilizar o seu uso, o controle e a proteção desse recurso ambiental visando sempre o desenvolvimento sustentável. O principal desafio da gestão dos recursos hídricos é conservar os recursos hídricos atuais para que no futuro haja água em qualidade e quantidade disponíveis para as próximas gerações.

Sob a ótica do enunciado acima vemos a preocupação do constituinte de 1988 que fez constar na Carta Magna vigente a seguinte ordem, no artigo 225:

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. (FEDERAL, 1988).

3.1.1 Gestão de Recurso Hídrico na Indústria

A indústria utiliza o recurso hídrico para várias finalidades, na realização de suas atividades. Alguns setores industriais, inclusive, fazem uso intensivo de água em suas diversas operações. Estas práticas de gestão deste recurso variam bastante a cada setor da indústria, em função de aspectos como importância relativa da água para as operações industriais, disponibilidade local deste recurso, grau de desenvolvimento tecnológico do setor produtivo, práticas de gestão típicas deste setor, custos, grau de conscientização ambiental relativa ao uso da água para as atividades produtivas e para a comunidade, entre outro. (PACHECO, 2005).

Tendo em vista que ocorre nas últimas décadas considerável aumento na captação dos recursos hídricos, em razão do crescimento da população e também do número de instalações industriais, há a necessidade de controlar melhor o consumo e a utilização das águas. Isto se faz necessário pela limitação das reservas de água doce, escassez dos recursos hídricos e má utilização das águas nas indústrias. A reutilização de água nos processos industriais vem ocorrendo gradativamente nas indústrias. Provavelmente com a futura legislação, que visa à cobrança da água no Estado de São Paulo, isto ocorra de maneira mais significativa (MONTANHEIRO, 2006).

A utilização de água de reúso nos processos industriais, que não necessitam de uma água de caráter nobre, ocorre em função da redução dos custos na utilização da água de reúso. Os custos pela utilização da água de reúso na indústria podem chegar a cinquenta por cento mais barato que o uso de água de boa qualidade nos processos. Cresce o número de empresas que estão fazendo a reutilização de água através do gerenciamento da captação e distribuição das

águas, bem como monitoramento dos efluentes, visando reduzir o consumo de água captada dos recursos hídricos (CUNHA, 2011).

Segundo (MARTIS, 2011) a utilização de técnicas que permitem o reúso de água residuárias tem chamado a atenção dos industriários. O chamativo se dá em razão de diversos benefícios que a prática do reúso proporciona e, principalmente, pela redução dos custos com o processo produtivo. Vale ressaltar que o reúso é uma das premissas da Produção mais Limpa (P + L), como poderá ser visto no tópico específico sobre o assunto.

3.2 DISPONIBILIDADE DA ÁGUA

A água potável é um bem encontrado na natureza essencial para a vida. Trata-se de um recurso indispensável para o desenvolvimento das atividades diárias da população, porém vale lembrar que este recurso natural apesar de abundante é finito e outro fator marcante é que ele é mal distribuído. No mundo, 97,5% da água é salgada. Já a água doce corresponde somente aos 2,5% restantes, porém 68,9% da água doce estão congeladas em calotas polares do Ártico, Antártica e nas regiões montanhosas. A água subterrânea, por outro lado, compreende 29,9% do volume total de água doce do planeta. Desta forma, somente 0,266% da água doce representa toda a água dos lagos, rios e reservatórios (significa 0,007% do total de água doce e salgada existente no planeta). O restante da água doce esta na biomassa e na atmosfera em forma de vapor. (TOMAZ, 2003).

Como exposto anteriormente à demanda de água no mundo é cada vez maior. Uma avaliação realizada pela Organização das Nações Unidas (ONU) indicou

que a demanda de água cresce em velocidade duas vezes maior do que o crescimento da população. Muitos cientistas-políticos acreditam, inclusive, que a falta de água no planeta será considerada como um dos motivos que levará países a guerras. (MONTANHEIRO, 2006).

Retirando a parcela oceânica, restam para meios potáveis, nada mais que 2,5% de água doce. Ainda assim, desta parcela de água potável, cerca de 90,0% encontra-se na forma de gelos polares ou em depósitos muito profundos, impossibilitando que o homem, em dias atuais, tenha seu aproveitamento. Então, a água que efetivamente é utilizada pela população humana, corresponde a uma parcela diminuta da total global, ou seja, 14.000 km³ de um total de 1,4 bilhões km³, ou 0,001% das águas do planeta (TOMAZ, 2003).

3.2.1 Uso Irracional da Água

O uso irracional da água vem causando sua escassez. Devido esta falta de sustentabilidade surge à grande preocupação, que tem levado as pessoas a estabelecerem uma nova forma de pensar e agir com maior consciência ambiental. Também, tem levado as empresas e órgãos públicos a promover diversas ações de conservação e uso racional da água. Sendo, uma dessas ações a implantação de programas de conservação da água em diversos países para garantir o atendimento das diferentes demandas pela água, tanto no aspecto quantitativo como no aspecto qualitativo e também tem motivado o desenvolvimento de novas práticas e pesquisas na área de conservação de água, principalmente em seu uso racional. O uso racional da água busca a otimização da demanda a partir da utilização de uma

menor quantidade de água para o desenvolvimento das atividades, sem o comprometimento da qualidade. Já o aproveitamento de fontes alternativas busca o emprego de água “menos nobre” para fins “menos nobres”, através do aproveitamento de águas de poços, águas pluviais e reúso da água (CUNHA, 2011).

3.3 INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO

Na fase do acabamento do couro são realizadas operações que conferem ao produto propriedades específicas de umidade, flexibilidade e aparência. As principais operações da etapa de acabamento são: enxugamento, rebaixamento, neutralização, prensagem, tingimento, recurtimento, engraxe, secagem e lixamento (DIAS, 1999).

Salienta (HOINACKI, 1989) que a operação de acabamento, por meio dos trabalhos acima referenciados, confere ao couro sua apresentação e aspecto definitivos. Nesta fase poderão ser eliminadas ou compensadas certas deficiências naturais, tornando o produto próprio para o mercado, que é cada vez mais exigente.

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos, que tem como fonte principal o couro. Além da padronização e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como: elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes

desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente, a fim de tornar o produto próprio para o mercado. (HOINACKI, 1989).

3.3.1 Etapas do Acabamento do Couro

Segundo (PACHECO, 2005) o acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

3.3.1.1 Acabamento molhado (ou Pós-Curtimento)

Esta compreende desde o descanso/enxugamento até o engraxe dos couros. A presente etapa visa complementar o curtimento principal anterior, bem como conferir a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade. Descanso, enxugamento, rebaixamento e recorte são operações físico-mecânicas, enquanto as demais são banhos realizados em fulões.

3.3.1.2 Pré-Acabamento

A esta de pré-acabamento compreende desde as operações “cavaletes”, “estiramento” e “secagem” até a “impregnação”. Todas estas operações são físico-mecânicas, sendo que nesta última, aplicam-se produtos à superfície dos couros, como polímeros termoplásticos, manualmente ou por meio de máquinas específicas.

Estas operações visam proporcionar algumas das propriedades físicas finais aos couros.

3.3.1.3 Acabamento Final

Já o acabamento final relaciona-se com o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo. Contempla as três operações finais antes da expedição ou estoque dos couros acabados, quais sejam: acabamento, prensagem e medição.

3.4 UTILIZAÇÃO DA ÁGUA NA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO

Conforme (TELES, 2007), na etapa do processamento do couro, somente cerca de 30 a 35% da pele bruta úmida e salgada é potencialmente convertida em couro. O restante da pele, ou seja, entre 65 a 70%, juntamente com o excesso de produtos químicos e o enorme volume de água, constitui os resíduos sólidos e os efluentes líquidos desse processo produtivo. Esses resíduos contêm uma grande quantidade de cromo, sulfetos e outros compostos inorgânicos e orgânicos, que podem contaminar o ambiente. Os curtumes em sua grande maioria têm um aproveitamento relativamente baixo das matérias primas, resultando num elevado volume de resíduos sólidos no processo e elevadas cargas orgânicas e inorgânicas nos efluentes.

Para produzir 1 kg de couro bovino acabado, que não necessários 4 kg de pele bovina salgada (conservada), utilizam-se cerca de 120 litros de água. Sendo o

Brasil, produtor do maior rebanho bovino do mundo, por conseqüência é um dos maiores produtores mundiais de couros. No país, o Estado de São Paulo lidera a exportação de couros, seguido de perto pelo Rio Grande do Sul. (FARENZENA, 2005).

Após a utilização da água na indústria é praticamente certa a geração de efluentes líquidos industriais, em maior ou menor quantidade e com qualidade ou conteúdo dos mais variados. A geração dependerá basicamente, entre outros aspectos, do tipo de processo produtivo, assim como do próprio uso da água. A título de preocupação com o potencial contaminante e poluidor destes efluentes, no transcorrer dos anos, as legislações ambientais foram estabelecendo limites para o lançamento no ambiente de várias substâncias contidas nestes efluentes, particularmente em corpos d'água. Isto resultou, entre outros aspectos, mas principalmente a necessidade das unidades industriais tratarem seus efluentes líquidos antes dos lançamentos ao meio ambiente. (FERNANDES, 2011).

No processo de fabricação de couro, observando as suas várias fazes, segundo (PACHECO, 2005) empregam-se grandes quantidades de água nos processos, devido às várias etapas de fases aquosas e em regime de bateladas. As peles são submetidas a diversos tratamentos químicos em meios aquosos realizados de forma sequencial. A proporção de utilização é tamanha que o volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes em regra chega-se a ser similar ao total de água captada.

O efluente provindo da produção do couro, sem tratamento, pode conter alumínio, chumbo, cianeto, clorofórmio, cobre, cromo trivalente, diclorobenzeno, diclorometano, éter, etilbenzeno, fenol, fósforo, manganês, naftaleno, níquel,

nitrogênio amoniacal, pentaclorofenos, sulfatos, titânio, tolueno, triclorofenol, zinco, zircônio. (PACHECO, 2005).

Na realidade tanto nos resíduos sólidos, quanto nos efluente líquidos gerados nos curtumes, há grande quantidade de Cr. Considera-se que, somente, aproximadamente 60% do Cr total utilizado são aproveitados durante o curtimento. O restante, cerca de 40%, é descartado junto com os resíduos líquidos, o que acarreta problemas sérios para sua disposição (OLIVEIRA, 2008).

3.5 PRODUÇÃO MAIS LIMPA

Em 1989, com preocupação de cunho de proteção ambiental, a expressão “Produção Mais Limpa” foi lançada pela United Nations Environment Program (UNEP) e pela Division of Technology, Industry and Environment (DTIE). A projeção surgiu como sendo a aplicação contínua de uma estratégia integrada de prevenção ambiental a processos, produtos e serviços, visando o aumento da eficiência da produção e a redução dos riscos para o homem e o meio ambiente. (FERNANDES, 2001).

A indústria brasileira, poucos anos depois, já na década de noventa descobre a Produção Mais Limpa, mais precisamente após a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, a Rio 92. A partir desse novo paradigma, a poluição ambiental deixa de ser um fator exclusivamente de proteção ambiental e passa a ser sinônimo de desperdício. Nas empresas consolidadas e responsáveis submeteram-se seus processos por mudanças que buscaram diminuir o consumo de água, energia e matéria prima. (FERNANDES, 2001).

Para (BASTIAN, 2009), em linhas gerais, a definição conceitual de Produção Mais Limpa (P + L) pode ser resumida, brevemente, como uma série de estratégias, que abrangem práticas e condutas econômicas, ambientais e técnicas, que evitam ou reduzem a emissão de poluentes no meio ambiente por meio de ações preventivas, ou seja, evitando a geração de poluentes ou criando alternativas para que estes sejam reutilizados ou reciclados. Expõem, ainda, que essas estratégias podem ser aplicadas não somente a processos, mas também, a produtos e até mesmos serviços. Inclui, por fim, alguns procedimentos fundamentais que inserem a P + L nos processos de produção. Dentre eles, é possível citar a redução ou eliminação do uso de matérias-primas tóxicas, aumento da eficiência no uso de matérias-primas, água ou energia, redução na geração de resíduos e efluentes, e reúso de recursos, entre outros.

Dentro da política mais limpa a empresa é quem obtém os maiores benefícios para o seu próprio negócio. A P + L, se bem trabalhada pode significar redução de custos de produção; aumento de eficiência e competitividade; diminuição dos riscos de acidentes ambientais; melhoria das condições de saúde e de segurança do trabalhador; melhoria da imagem da empresa junto a consumidores, fornecedores, poder público, mercado e comunidades; ampliação de suas perspectivas de atuação no mercado interno e externo; maior acesso a linhas de financiamento; melhoria do relacionamento com os órgãos ambientais e a sociedade, entre outros (MARTINS, 2011).

Estudos revelaram que as práticas de gestão ambiental e especificamente de gestão de água, precisam de melhorias. Precisam de estruturação mais adequada e em algumas empresas do setor do couro. Na grande maioria destas indústrias as ações ainda são precárias e estão em estágio inicial. No entanto, não se tem um

quadro claro ou de referência do estado atual destas práticas ou de como elas têm evoluído. Como contraponto, sabe-se que algumas indústrias curtumeiras do estado de São Paulo, empresas de grande porte, mais estruturadas e mais profissionalizadas, e mesmo algumas menores; já apresentam algumas práticas de processo com impactos positivos para o uso racional de água. Trata-se da Produção mais Limpa (P+L), que é uma estratégia ou ferramenta de gestão que aplica um tratamento preventivo aos aspectos ambientais das atividades produtivas e de serviços, visando racionalizar os processos por meio da minimização do consumo de recursos (dentre eles, a água), de insumos tóxicos ou perigosos ao ambiente e ao homem, bem como da minimização da geração de resíduos de qualquer natureza (PACHECO, 2005).

A Produção Mais Limpa, sob análise de um *anglo lato* trata-se da aplicação contínua de uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos. Todo este aparato visa aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, indiretamente cumprimento a Política Nacional de Resíduos Sólidos Lei Federal 12.305/2010, que prevê a não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em um processo produtivo. Desta forma a Produção Mais Limpa, também, pode ser considerada como forma de prevenção da poluição, já que as técnicas utilizadas são basicamente as mesmas. (FERNANDES, 2001).

Para (MARTINS, 2011) as principais vantagens ambientais e sociais do reúso de águas residuárias, que se trata de uma das bandeiras da P+L, são a redução do lançamento de efluentes industriais em corpos d'água e o consequente aumento de disponibilidade de água para usos mais exigentes.

Economicamente esse tipo de prática reduz os custos de produção já que um dos insumos será reutilizado. E sob uma visão crítica a água já é um insumo com valor considerável e aumentará o seu valor na medida que existir a escassez. Outra vantagem é a contribuição para o atendimento de exigências do mercado nacional e internacional, quanto ao atendimento das exigências sob regulamentos ambientais, tornando assim o produto mais competitivo (ADÁRIO, 2014).

Para o presente trabalho, de todas as vantagens relacionadas pela produção mais limpa interessa-nos a possibilidade do reúso da água, mais precisamente do efluente industrial utilizado nas empresas, mormente, aquelas que desenvolvem a atividade de acabamento de couros, como veremos no tópico específico sobre o assunto.

3.6 TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Segundo (DIAS, 2006) no início do século XVIII, na Inglaterra, teve início a Revolução Industrial; trata-se de uma das transformações mais radicais já ocorridas na história da humanidade no que se refere ao processo produtivo, pois as mudanças provocadas por ela trouxeram consequências econômicas, culturais, políticas e sociais.

Antes da Revolução Industrial dominava-se o processo de produção chamado manufatura. Neste processo de produção os artesãos, que eram proprietários da matéria-prima comercializavam o produto final do seu trabalho manual. Utilizavam apenas algumas ferramentas e realizavam seus trabalhos em oficinas construídas em suas próprias casas. Estas atividades, devido a pequena escala de produção, não provocavam grandes impactos para o meio ambiente. Nesta época, os resíduos gerados eram de reduzida quantidade, quase que imperceptíveis. Não havia a

utilização de tecnologias, pois tinham como fonte de energia os recursos naturais. Contudo, o problema veio com o crescimento econômico desordenado. Este foi acompanhado de um processo jamais visto pela humanidade, em que se utilizavam grandes quantidades de energia e de recursos naturais, que acabaram por configurar um quadro de degradação contínua do meio ambiente. (DIAS, 2006).

No Brasil a questão do controle da emissão de efluentes está previsto em legislação específica, tais como a Instrução Normativa n. 96 de 30 de março de 2006, do Ministério do Meio Ambiente e em normas técnicas, como é o caso da NBR 9800 (1987).

Devido ao rigorismo da legislação para descarte do efluente, o aumento da complexidade na obtenção de eficiência dos tratamentos de efluentes industriais de um modo geral tem levado a busca constante de novas metodologias para tratamento destes rejeitos. Há uma variedade grande de métodos físicos, químicos e biológicos para tratamento de efluentes. Todavia, a escolha do melhor, ou melhores métodos, seguramente deve ser feito levando-se em consideração as características do efluente em análise e, ainda, os objetivos a serem alcançados com o tratamento (MONTANHEIRO, 2006).

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800 (1987), efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Para (DIAS, 2006) os efluentes industriais são um importante agente na degradação ambiental. Destaca-se que eles são responsáveis por danos consideráveis ao meio ambiente, como a poluição da água e solo, em virtude das substâncias químicas presentes, além do alto teor de matéria orgânica, fator

extremamente prejudicial aos corpos de água. Apesar disso, por muito tempo não lhe foi dada a importância e atenção devida. No entanto, devido ao crescimento da consciência ambiental da população, Estado e organizações privadas, tornou-se necessária a adoção de medidas que minimizem ou impeçam a degradação ambiental.

Todo efluente traz consigo as suas características físicas, químicas e biológicas que variam em virtude do tipo de indústria que lhe deu proveniência. Pode, também, variar de acordo com o período de operação, com a matéria-prima utilizada, com a reutilização de água etc. Com isso, o efluente líquido pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterizar a massa líquida estão as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos etc), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais etc) e as biológicas (bactérias, protozoários, vírus etc). (PASSOS, 2007).

Segundo (HESPANHOL, 2005) os principais métodos de tratamentos de efluentes industriais são:

3.6.1 Neutralização

Utilizada para correção do pH dos efluentes líquidos, dentro de uma faixa aceitável, de acordo com a legislação ambiental local. Em geral, a neutralização está inserida dentro de um processo de tratamento de efluentes composto por mais etapas, sendo apenas uma das primeiras etapas do tratamento;

3.6.2 Filtração e Centrifugação

A filtração é um processo que separa substâncias insolúveis, contidas em um fluxo, por meio de sua retenção em um meio filtrante permeável. O fluxo passa pelo filtro, deixando as partículas que se quer reter ao longo da espessura do meio filtrante. A centrifugação também separa sólidos em suspensão de uma corrente ou fluxo, porém por meio da ação da força centrífuga gerada pela alta rotação da mistura ou fluxo em vaso rígido. O processo utiliza-se do diferencial de densidade entre as partículas suspensas e o meio líquido;

3.6.3 Precipitação Química

Com a precipitação química o principal objetivo é separar ou mesmo remover espécies contaminantes de efluentes por meio de alteração de sua solubilidade. É tornar estas espécies insolúveis, modificando o equilíbrio químico do meio líquido. Os sólidos precipitados devem ser removidos por processos complementares, como coagulação, floculação e sedimentação ou por filtração. Se necessário, deve-se, também, proceder à eventual neutralização do efluente isento destes sólidos;

3.6.4 Coagulação, Floculação e Sedimentação ou Flotação

Estes processos constituem uma alternativa à sedimentação ou decantação, após eventuais coagulação e floculação. Trata-se de pressurizar uma fração clarificada do efluente e dissolver oxigênio do ar no líquido. Formam-se pequenas bolhas de ar que se aderem às partículas levando-as para a parte superior do equipamento de flotação, denominado flotador. Na sua superfície, há outro dispositivo que remove os sólidos flotados, enquanto o líquido clarificado sai pela parte inferior do flotador. Em geral este líquido necessita de clarificação adicional, que pode ser obtida por meio de filtração;

3.6.5 Tratamento Biológico

O tratamento biológico é utilizado, em geral, para tratar com eficiência efluentes que contenham alto teor de matéria orgânica biodegradável. Estes efluentes são típicos, por exemplo, de indústrias de produtos alimentícios ou de processamento de matérias primas de origem animal ou vegetal. Basicamente, o tratamento consiste em colocar em contato os efluentes líquidos e uma cultura adequada de micro-organismos, sob condições controladas, que então degradam os poluentes orgânicos presentes nos efluentes. Os microrganismos podem ser aeróbios, que utilizam oxigênio e decompõem a matéria orgânica simples em gás carbônico e água ou anaeróbios, de cuja ação sem oxigênio resulta a decomposição das substâncias em gases metano e carbônico.

3.6.6 Oxidação ou Redução Química

As reações de oxidação ou redução químicas são utilizadas quando é conveniente oxidar ou reduzir certa espécie química contaminante, presente nos efluentes líquidos. Sua ação visa à diminuição da sua toxicidade ou potencial poluidor e/ou para facilitar sua remoção posterior, por meio de outra técnica disponível. Dentre estes processos, mais recentemente, tem-se desenvolvido os chamados processos de oxidação avançada (POA). Sua utilização seria como um tratamento adicional aos convencionais, visando à remoção ou destruição de compostos recalcitrantes ou persistentes, indesejáveis para alguma aplicação, que não são removidos nos tratamentos anteriores.

Os processos geram o radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), oxidante bem mais forte que os oxidantes comuns, capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos em gás carbônico, água e ácidos minerais, como clorídrico, por exemplo. A título de exemplo destes processos, podem-se citar tratamentos dos efluentes com: peróxido de hidrogênio + luz UV; peróxido de hidrogênio + ozônio; ozônio + luz UV; peróxido de hidrogênio + luz UV+ ozônio; reações de Fenton ($\text{Fe} + \text{peróxido de hidrogênio}$; “foto Fenton’s”; $\text{Fe} + \text{ozônio}$); dióxido de titânio + luz UV; ozônio a pH elevado. (BOTTREL, 2012).

3.7 O REÚSO DO EFLUENTE TRATADO NA INDÚSTRIA

Conforme já discutido e indicado nos itens anteriores, a gestão da água por meio de procedimentos que levem ao seu uso racional vem se tornando cada vez

mais necessário e gradualmente, aumenta sua ocorrência em alguns setores de atividades, inclusive nos setores industriais.

Para (COSTA, 2007), os custos elevados da água industrial no Brasil, especialmente nas regiões metropolitanas, têm incentivado as indústrias a implantarem a prática de reúso de água. Para tanto aumentam os investimentos com novos modelos de tratamento de efluente para obtenção melhor eficiência, a fim de viabilizar o reúso do efluente tratado. Esta prática tende a ampliar-se devido à implantação da cobrança pelo uso da água e pelo lançamento de efluentes, baseada na lei federal 9.433/1997, e as consequentes legislações estaduais.

De acordo com (HESPANHOL, 2005), a água pode ser utilizada na indústria das seguintes formas:

3.7.1 Matéria-Prima

A água pode ser incorporada como constituinte dos produtos finais. Exemplo desta incorporação pode ser vista em produtos tais como: bebidas, medicamentos, produtos de higiene e limpeza pessoais, produtos químicos, de limpeza e sanitização, alimentos etc. Desta forma, a qualidade da água necessária também varia de um para o outro. Podemos usar como exemplo a importância da água para medicamentos, que deve possuir um alto grau de pureza, ao passo que o seu uso para um produto sanitizante não se possui a mesma exigência;

3.7.2 Uso Como Fluido Auxiliar

Como fluido auxiliar a água pode ser utilizada para preparações de suspensões ou soluções químicas, compostos intermediários, reagentes químicos (meio de reação), como veículo ou em operações de lavagem. A qualidade da água também varia, dependendo do contato desta água com o produto e do seu tipo;

3.7.3 Uso Para Geração de Energia

A água, em seu estado natural, pode ser utilizada para que sua energia potencial e cinética converta-se em energia elétrica. O fator ocorre por meio da sua ação sobre um eixo, provocando sua rotação, que aciona um gerador elétrico. Para tanto, utiliza-se as águas brutas de rios, lagos ou outros reservatórios, cuidando para que eventuais materiais presentes na água não danifiquem o sistema. Outra forma é conferir energia térmica à água, por meio de seu aquecimento via queima de combustíveis. A água, transformada em vapor a alta pressão, aciona um êmbolo ou turbina, que por sua vez integra o sistema gerador elétrico. Assim, a energia térmica e de pressão da água (vapor) transforma-se em energia mecânica para gerar energia elétrica. Assim conclui-se que a qualidade da água para utilização como geração de energia deve ser boa, em termos de isenção de impurezas, para não ocasionar problemas nos geradores de vapor e no sistema, como um todo.

3.7.4 Uso Como Fluido de Aquecimento e/ou Resfriamento

A água na forma de vapor ou líquida pode aquecer processos ou sistemas que necessitam de calor ou de temperaturas acima da temperatura ambiente para que ocorram ou se desempenhem a contento. Não diferente a água pode, também, ser utilizada em temperatura ambiente ou abaixo dela para remover calor de processos ou sistemas para que estes operem nos parâmetros desejados. Estas trocas térmicas envolvendo a água podem ser diretas (vapor ou água em contato direto com os meios a serem aquecidos/resfriados) ou indiretas (vapor ou água separados dos meios a serem aquecidos/resfriados por uma superfície termo condutora, como ocorre nos equipamentos chamados trocadores de calor). O grau de qualidade necessária para a água depende dela ser utilizada como vapor ou não e/ou se terá ou não contato direto com as matérias-primas, produtos intermediários ou produtos finais. Em regra, para vapor e para contato direto, a qualidade ou a pureza da água deve ser relativamente maior.

3.7.5 Transporte e Assimilação de Contaminantes

A água pode ser utilizada nas instalações sanitárias, na lavagem de equipamentos e instalações ou para incorporar e carrear subprodutos sólidos, líquidos ou gasosos, gerados pelos processos industriais. A qualidade também depende da operação específica e mesmo da atividade produtiva. A título de exemplo pode-se citar que a água para lavagens de instalações produtivas de medicamentos ou de alimentos deve ter um grau de pureza extremamente alto em

relação à água que serve para lavagem de pisos numa indústria de acabamentos de couros e similares.

3.8 CLASSIFICAÇÃO DO REÚSO DE EFLUENTE TRATADO

Segundo (PASSOS, 2007) o reúso industrial pode ser classificado em três modalidades básicas:

3.8.1 Reúso Macroexterno

O reúso macroexterno refere-se à prática do reúso da água de esgotos urbanos tratados. O esgoto após ser submetido a tratamento é fornecido às indústrias pelas companhias municipais e estaduais de tratamento de esgotos. Eventualmente, tratamento adicional de adequação para algum uso industrial pode ser necessário. Um dos pontos principais para utilização deste método de reúso é que deve ser viável, e para tanto estudos revelam que deve ter como a distância da estação de tratamento de esgotos no máximo, um raio de cinco quilômetros.

Os principais usos industriais da água de reúso macroexterno podem ser em torres de resfriamento, caldeiras, lavagem de peças e equipamentos (mais em indústrias metalúrgicas e mecânicas), irrigação de áreas verdes, lavagens de pisos e veículos e em alguns processos industriais;

3.8.2 Reúso Microinterno

O reúso microinterno trata-se da reutilização dos efluentes tratados finais gerados na própria indústria. Pode ter as mesmas aplicações colocadas para o reúso macroexterno;

3.8.3 Reúso Interno Específico

O reúso interno específico refere-se à reciclagem de efluentes. Para existir a figura do reúso o efluente de quaisquer processos industriais devem, após tratamento, retornar para os próprios processos nos quais são gerados ou em outros que aceitem a qualidade de água que estes efluentes possuem. Exemplo bastante considerável trata-se das águas de cabines de pintura, pintura nas indústrias automobilísticas e águas de lavagens de etapas do processo de galvanoplastia etc.

Como os processos industriais são muito variados, uma vez que se faz usos diversos de água e, ainda, de inúmeras substâncias distintas em suas operações, a prática do reúso seja macroexterno, macrointerno ou interno específico exige uma análise cuidadosa caso a caso. (HESPANHOL, 2005).

Para adoção de um tipo de reúso ou mesmo para mesclar mais dos processos expostos, destaca-se como essencial a elaboração de um “diagnóstico hídrico”. Este aspecto “diagnóstico” é um mapeamento do uso de água na unidade industrial, procurando caracterizar todas as correntes líquidas e suas composições. Deve-se para tanto levar em consideração o que se chama de “balanço hídrico” da indústria, a fim de não se cometer equívocos diversos. Ressalta-se que o

cumprimento das recomendações é um dos pontos principais para se iniciar um projeto de reúso de água numa planta industrial. Implica em medição de vazões e totalização de volumes em vários pontos de uso de água, desde sua entrada na indústria, bem como de efluentes gerados, até seu descarte para fora da empresa. Além disto, é necessária uma campanha de amostragem e análise das várias correntes líquidas que entram e saem das várias etapas do processo produtivo, para determinar sua composição nos parâmetros de interesse. (COSTA, 2007).

Para (FERRARI, 2004) quanto melhor e mais detalhado for o trabalho a ser realizado durante do diagnóstico hídrico, mais oportunidades de reúso podem ser identificadas e avaliadas, uma vez que se associe a estas informações a quantidade e a qualidade da água necessária às etapas do processo que a utilizam, de acordo com a necessidade do efluente em estudo.

O estudo acerca da viabilidade do reúso em suas várias dimensões nem sempre é fácil, tendo em vista que poucas as empresas possuem um balanço hídrico detalhado e atualizado. Muitas empresas não têm sequer as medições gerais de entrada total de água e saída total de seus efluentes feitas de forma adequada, rotineira e registrada. (COSTA, 2007)

No entendimento de (HESPANHOL, 2005) a importância da construção do balanço hídrico para nortear a prática do reúso de água é de extrema importância, contudo, trata-se de apenas um dos componentes da gestão de águas na empresa e da preservação deste recurso natural. Ela deve ser precedida da racionalização do uso, da conservação da água. Expõe que há basicamente duas maneiras para implantar o reúso na indústria, sendo o reúso direto de efluentes e reúso de efluentes tratados.

3.8.3.1 Reúso Direto de Efluentes

O que configura o reúso direto de efluentes na indústria e a condição de o efluente gerado numa etapa do processo ser utilizado na etapa seguinte, que aceita a qualidade deste efluente como água de entrada. Este tipo de reúso é conhecido como reúso em cascata. Este pode ser realizado utilizando-se todo o efluente disponível para o reúso ou parte dele, inclusive misturado com água limpa, ocorrendo desta forma o processo de diluição, no caso de existir alguma limitação no processo que o recebe quanto a algum contaminante específico presente no efluente.

3.8.3.2 Reúso de Efluentes Tratados

Já o reúso de efluentes tratados refere-se ao tipo de reúso mais discutido. Refere-se a utilização de efluentes que passaram por algum grau de tratamento. A grande preocupação, se não a maior, entre todas com este tipo de reúso é o processo de concentração de contaminantes específicos, que reduz o potencial de reúso. Esta redução do potencial de reúso poderá comprometer maciçamente os processos nos quais for empregado.

3.8.4 Análise do Sistema de Reúso

Não se deve fazer a adoção de um ou outro sistema antes de fazer uma análise criteriosa para a adoção de uma ou de outra prática, principalmente da

compatibilidade entre o efluente e seu uso potencial. É recomendável esgotar primeiro todas as possibilidades de reúso em cascata. Isto porque normalmente o reúso em cascata possui uma economia maior de água e minimiza as operações de adequação dos efluentes para o reúso. Além disto, a prática do reúso em cascata afeta diretamente a quantidade e a qualidade dos efluentes gerados (COSTA, 2007).

Conclui-se desta forma, que a prática do reúso deve considerar eventuais limitações técnicas, operacionais e econômicas. Por este motivo um parâmetro importante para acompanhar a prática do reúso, à parte algum contaminante específico de interesse, é a concentração de sólidos dissolvidos totais (principalmente sais). Em regra estes passam pelas etapas de tratamento de efluentes e tendem a se concentrar ao longo dos seus ciclos. Em determinado momento, será necessário um descarte da carga de sais concentrados nos efluentes, sob pena de se inviabilizar o reúso. Para proceder a separação dos sais concentrados no efluente entende-se que a separação por membranas podem ser úteis para processar este descarte (HESPANHOL, 2005).

Segundo (PASSOS, 2007) a adoção do sistema de reúso de água, a definição final de uma solução tecnológica, ou seja, sequência de operações e processos unitários deve ser feita em função basicamente de três aspectos:

- 1º)** Das características do líquido a ser tratado;
- 2º)** Dos objetivos pretendidos com o tratamento que tipo de água, em quantidade e qualidade deseja-se obter;
- 3º)** Da capacidade de remoção ou de tratamento específico de cada processo unitário.

Levando em consideração a grande variabilidade das fontes de águas para reúso potencial, bem como das finalidades ou usos pretendidos para estas águas,

assim, também, é grande a variedade de sistemas ou sequência de processos unitários a serem aplicados. A definição das etapas e tecnologias a serem utilizadas em um sistema de reúso pode ser estabelecida por informações bibliográficas, visto que existe vasta literatura acerca do assunto; pela experiência anterior dos projetistas, por ensaios de laboratório ou em escalas maiores ou pela combinação desses fatores. Em geral, as tecnologias e processos empregados são muito parecidos, ou mesmo até os mesmos dentre aqueles utilizados para tratamento de água captada e para o tratamento dos efluentes líquidos industriais (HESPANHOL, 2005).

No entendimento de (SANTOS, 2003) para avaliação quanto aos custos envolvidos em um sistema de reúso de água, é importante considerar:

- a) **Custos de investimentos:** Investimentos com a construção (levando-se em consideração a solução tecnológica definida. Envolve o canteiro de obras e toda a instalação elétrica, de reservatórios e sistema de distribuição da água de reúso. As possíveis elevatórias dos processos unitários que compõem o sistema de unidades de reserva e de suas unidades auxiliares. Também, as tubulações de processo e de interligação entre as diversas unidades dos processos unitários de tratamento;
- b) **Custos anuais de operação e manutenção:** Para avaliação dos custos anuais com a operação e manutenção devem-se analisar salários, energia elétrica, produtos químicos, reparos e substituição de peças/equipamentos. Levar em conta o manejo de eventuais resíduos e lodos gerados no sistema de reúso (primários, secundários, em excesso aos já existentes, lodos químicos de processos terciários, tendo como exemplo: custos de digestão, bombeamento, desidratação e eventuais transportes). Feito o

levantamento destes custos, recomenda-se chegar aos “custos do volume anual produzido de água de reúso” ou “custos da vida útil”, combinando-se ou somando-se a amortização anual do investimento com os custos anuais de operação e manutenção e dividindo-se o resultado pelo volume anual produzido.

Quanto à prática do reúso (PASSOS, 2007) realizou um levantamento sobre os processos de reúso e reciclagem de efluentes líquidos gerados por indústrias do Estado do Rio Grande do Sul. Foram analisadas 110 (cento e dez) empresas de 16 (dezesesseis) atividades industriais que realizam o reúso ou o reciclo dos efluentes. Dentre as atividades, também, foram pesquisadas empresas do setor de curtumes, em 15 bacias hidrográficas. Conclui-se que várias empresas utilizam-se da prática do reúso com sucesso, embora de maneira empírica fora de um sistema de gestão e/ou de estudo prévio dirigido ao melhor uso da prática.

3.9 REÚSO DO EFLUENTE TRATADO EM CURTUMES

Segundo (PACHECO, 2005) ao longo das últimas décadas, em virtude da crescente preocupação com a escassez dos recursos naturais, mormente da água como pode ser visto na região sudeste no ano de 2015, e com os impactos ambientais decorrentes de suas atividades; a humanidade vem questionando as referências utilizadas para o seu desenvolvimento. Vem reavaliando, notadamente, seus padrões de produção e consumo. Neste sentido, a gestão ambiental deve associar ações preventivas e corretivas, com o objetivo de garantir a manutenção da qualidade ambiental. Tal fator não deve ser diferente a indústria milenar da produção de couro.

A indústria do setor de couro possui boa representatividade dentro do segmento empresarial. Possui importante função no desenvolvimento econômico do país, tendo em vista a grande quantidade de bovinos relacionados a pecuária de corte. Há registros de anualmente, o ramo de produção de couros e peles movimenta cerca de US\$ 4 bilhões. Este número se dá em virtude do Brasil possui o maior rebanho comercial bovino do mundo e por consequência iguala entre os cinco grandes produtores globais de couro. Há registros de, aproximadamente, 310 curtumes e fábricas que geram mais de 40 mil empregos diretos. Somente na região sudeste do país, que tem São Paulo como o segundo maior fabricante nacional, o ramo é representado por 105 empresas. Do total destes empreendimentos há pequenos e grandes produtores. Somam-se mais de 12 mil trabalhadores dedicados ao setor, que movimenta em torno de US\$ 1,5 bilhão por ano – considerando os mercados externo e interno (PACHECO, 2005).

Nas empresas curtumeiras, principalmente naqueles que executam o processo da ribeira, a etapa inicial do processo, o uso de água é bastante alto e representativo. Na transformação das peles animais em couros, os processos de limpeza e preparação das peles, bem como o seu curtimento e parte do acabamento onde há recrutamento, envolvem uma série de etapas em que as peles são imersas em banhos aquosos, bem como etapas de lavagem com água entre estes banhos. A engenharia ambiental e literatura que cuida do tema destaca que o consumo médio de água por pele, pode-se chegar a um volume de 1.000 litros por pele processada, valor este referente a um curtume integrado, que produz couro acabado a partir da pele salgada. Para empresas que desenvolvem exclusivamente a fase de acabamento o consumo poderá chegar a 400 litros por pele bovina (FERRARI, 2014).

Em muito comum no setor curtumeiro que as águas residuárias das operações de acabamento molhado ou pós-curtimento e de acabamento, apresentem certo teor de cromo (do enxugamento e por vezes, do recurtimento), sais diversos (da neutralização), cores diversas, devido aos corantes utilizados (do tingimento), muitos à base de anilina, azo-corantes e temperatura mais elevada (PACHECO, 2005,).

3.10 UTILIZAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE

A utilização do processo Fenton para tratamento de efluentes industriais, a fim de obter-se melhor qualidade, com o objetivo do seu reúso, é um tema relativamente novo. Os registros não são abundantes, contudo, aparece em muitos casos como eficiente. O uso do Fenton é bastante importante, uma vez que, além da possibilidade de decompor substâncias recalcitrantes em outras menos tóxicas, o uso do reagente de Fenton pode ser vantajoso, uma vez que sua implementação em estações de tratamento de efluentes industriais (ETEIs) que já utilizam o processo físico-químico pode ser relativamente simples e não exigir grandes investimentos, em relação à planta já existente (ADARIO, 2014).

Como apontado no tópico que tratou-se acerca dos tipos de tratamentos de efluente industrial disponíveis no mercado, os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado, no que tange ao polimento final do efluente para fins de reúso, no setor de pintura e acabamento de couros.

Os processos oxidativos avançados (POA) demonstram-se eficientes no tratamento de vários tipos de efluentes industriais com características semelhantes ao efluente da cabine de pintura (altas cargas de DQO e toxicidade). Dentre os vários métodos de POA, o processo Fenton destaca-se. O processo se baseia na formação do radical hidroxila a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íon ferroso. O radical $\cdot\text{OH}$ é capaz de degradar a matéria orgânica podendo levar à sua mineralização. Os processos físico-químicos tradicionais (como adsorção, coagulação e floculação) não compartilham desta característica, promovendo a transferência de fase dos contaminantes presentes no efluente, inclusive aqueles que conferem toxicidade ao mesmo, gerando o lodo que também será também tóxico e deverá ter uma destinação adequada (ADÁRIO, 2014).

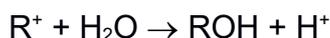
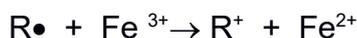
Processos Oxidativos Avançados (POA) são técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas que são capazes de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica. A remoção dos contaminantes nesse processo se dá através de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes e envolvem a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Nesses processos, os radicais hidroxila, cujo potencial de redução é muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos. (BOTTREL, 2012).

O Fenton tem sua representatividade pela decomposição do H_2O_2 utilizando o íon Fe^{2+} ou Fe^{3+} que sob condições ácidas produz $\text{OH}\cdot$. Importante, observar que sistemas com processos Fenton estão disponíveis no mercado em escala comercial. (ADÁRIO 2014).

Segundo (MARTINS, 2011) este processo, que compõem os vários métodos de aplicação do POA, é caracterizado pela reação, que ocorre independente de luz, do íon Fe^{2+} com H_2O_2 . O método de POA em estudo foi publicado pela primeira vez por Fenton (1894), desta forma recebe o próprio nome do pesquisador. Em termos de vantagens em relação aos demais métodos de POA o Fenton destaca-se pela simplicidade na sua forma de aplicação e, principalmente pela disponibilidade no mercado dos seus reagentes. Abaixo segue a equação representativa ao processo de Fenton:

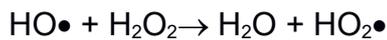
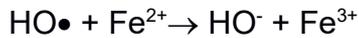


O íon Fe^{2+} inicia e cataliza a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Os radicais hidroxilas são capazes de rapidamente quebrar substratos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de H e adição em ligações insaturadas C-C. (BOTTREL, 2012). Abaixo especificação quanto à reação química.

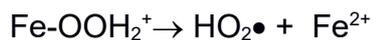


Para (ADÁRIO, 2014) inúmeras reações concorrem entre si, envolvendo o íon Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , radicais hidroxilas, radicais hidroperoxilas e radicais derivados do

substrato orgânico. Os radicais hidroxilas podem ser consumidos reagindo com Fe^{2+} ou peróxido de hidrogênio:



(MARTINS, 2011) diz que, dentre todas as reações demonstradas o Fe^{3+} formado pode, ainda, reagir com H_2O_2 por meio de um mecanismo que envolve os radicais hidroxila e hidroperoxila, com a conseqüente regeneração do Fe^{2+} . Vejamos as equações:



O processo Fenton pode apresentar diferentes funções de tratamento. Estas diferenças serão apresentadas de acordo com a proporção da aplicação, observando a relação entre $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CFe}_{2+}$. Se a quantidade de H_2O_2 for maior que a

de Fe^{2+} , o tratamento certamente apresentará características oxidantes. Por outro lado se a proporção de Fe^{2+} for menor que a de H_2O_2 , o tratamento assumirá caráter de coagulação química. Desta forma pode-se ressaltar que como a oxidação, a função coagulante é inerente ao reagente de Fenton. O efeito se materializa em virtude da formação de complexos hidróxido-férricos (BOTTREL, 2012).

Aprofundado a explicação acerca da função de coagulação e precipitação do Fenton (PASSOS, 2007) expõe que sob valores de pH superiores a 4, os íons ferrosos de maneira fácil se convertem a íons férricos. E na presença de hidróxido, necessariamente produzem os complexos hidróxido-férricos. Estes são capazes de coagular e precipitar não só a matéria orgânica como também outros sólidos remanescentes após a oxidação por Fenton.

Não somente no processo de Fenton, mas como em todas as aplicações do POA, que envolvem o peróxido de hidrogênio, a relação entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica é muito importante. O seu principal objetivo é a degradação efetiva dos compostos orgânicos. A degradação ocorrerá, justamente, diretamente e proporcional à concentração de H_2O_2 residual. É necessário que o peróxido de hidrogênio esteja em consonância com a quantidade de matéria orgânica para que ocorra a geração do radical $\cdot\text{OH}$. (ADÁRIO 2014).

De acordo (RANGEL, 2008), o pH do meio reacional é fator essencial para que ocorra a máxima produção de radicais hidroxila e definem que o pH ótimo para o processo Fenton está na faixa de 3,0. Relata que a queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitação de ferro na forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, prejudicando a produção de $\cdot\text{OH}$. Sob valores de pH superiores a 4, como já exposto, os íons ferrosos facilmente se convertem a íons férricos que, na presença de hidróxido, produzem os complexos hidróxido-férricos,

capazes de coagular e precipitar não só a matéria orgânica como também outros sólidos remanescentes após a oxidação por Fenton, o que, também, trará benefício para o tratamento, contudo, haverá geração de lodo.

Em análise realizada por (MARTINS, 2011) constatou-se que o processo Fenton é menos eficiente em $\text{pH} = 2$, tanto na remoção de cor quanto na remoção da DQO. O mesmo ocorre em pH inferior a 2,5, onde observou-se que a velocidade de degradação, também, diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis. Conclui-se, assim, que altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a equação. (RANGEL, 2015).

3.11 DESAFIOS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE ACABAMENTO DE COURO

Para (FLORES, 2008) uma das características marcante do efluente de curtume, principalmente o que pratica a fase de acabamento de couro é a presença de cor residual. Este fator se dá em virtude da utilização de quantidade elevada de corantes, empregados principalmente na etapa de tingimento, etapa que promove a variação do produto. Os corantes nada mais são do que compostos orgânicos com condições de colorir o material, de forma que a cor seja relativamente sólida à luz e a tratamentos úmidos.

É unânime entre os estudiosos que a atividade curtumeira é considerada uma das indústrias mais poluentes em termos de volume e complexidade do efluente gerado e por consequência a ser tratado. A transformação da pele animal em couro acabado exige uma série de tratamentos e uso de grandes quantidades de produtos químicos (MALER, 2012).

Dentre os muitos resíduos gerados na produção de acabamento de couro destaca-se a grande quantidade de efluentes, observando que cerca de 10% (dez por cento) de toda a tinta utilizada no acabamento é perdida para o efluente (FERRARI, 2014).

Tendo em vista a maciça presença dos corantes no efluente industrial de acabamento de couro, bem como as suas elevadas estabilidades biológicas tornam-se dificultosas sua degradação pelos sistemas de tratamentos biológicos, normalmente lodos ativados, hoje ainda empregados pela maioria das indústrias deste seguimento (FLORES, 2008).

No processo fabril da indústria do couro são utilizados, dependendo da fase e da tecnologia que é utilizada, ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, agentes auxiliares, dentre outros. (PACHECO, 2005).

Com o objetivo de atender as necessidades de reutilização do efluente processo industrial, em virtude da escassez de água, ou até mesmo de ter-se um efluente com melhores condições para dejeção em corpo de água, cada vez mais é crescente o interesse na aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes, principalmente o Fenton, pela sua facilidade de aplicação. Não seria diferente no setor de produção do couro. Esta tecnologia possibilita que o composto não apenas seja transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior). Este processo ocorre através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas, como já pode ser visto. (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

3.12 O POA FENTON NA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE INDUSTRIAL

A remoção de cor é diretamente influenciada pela concentração dos reagentes. Quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor num menor intervalo de tempo. O processo que utiliza $[H_2O_2] = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 37,5 \text{ mg.L}^{-1}$ tem, aos 60 minutos, 54,86% de remoção de cor, enquanto o processo que utiliza o dobro da concentração dos reagentes tem remoção de cor de 53,48% em 30 minutos. Na etapa mais rápida, o peróxido de hidrogênio é consumido intensamente, devido à formação catalítica dos radicais $\cdot OH$. Porém, o Fe^{3+} produzido pode também reagir com o H_2O_2 , formando radicais com menor poder oxidante ($HO_2\cdot$), os quais diminuem a quantidade do peróxido de hidrogênio. À medida que a concentração de H_2O_2 se reduz na solução, a formação de $\cdot OH$ é prejudicada, iniciando-se a etapa lenta da reação. (MOREIRA, 2008).

Segundo (RIMEIKA, 2008) os corantes reativos são usados extensivamente nos últimos anos. O aumento na utilização deste produto deve-se ao fato da sua excelente resistência à lavagem, mas é prejudicial ao ambiente e, também, destacam-se cancerígenos. Em seu trabalho de pesquisa verificou que quando despejados em corpos d'água inibem a penetração de luz trazendo grandes prejuízos ao meio ambiente. Sua pesquisa foi focada na investigação da eficácia do avançado processo de oxidação Fenton para descoloração de corantes. Todas as experiências foram realizadas em equipamentos de escala de laboratório com águas residuais de tingimento poluídas com corantes. A descoloração foi alcançada em menos de 5 horas. Após ajuste do pH a descoloração foi conseguida em 120 minutos. A diminuição COT foi alcançada mais de 70 %.

Para (SILVA, 2013) as indústrias têxtil, assim como as de acabamento de couro, geram no final de seus processos, efluentes com elevada turbidez, cor e substâncias tóxicas. Na etapa de remoção de cor do efluente gerado utilizam-se de processos químicos e físicos, como a adsorção e a microfiltração, sendo o carvão ativado o principal material utilizado. Em seu trabalho avaliou a remoção de cor de uma solução com corante têxtil através do uso de materiais alternativos nos processos de adsorção e no (POA) processo oxidativo avançado Fenton. Averiguou-se as contribuições destes materiais na remoção de cor da solução, por experimentos laboratoriais utilizando o equipamento “Jartest”. Destacou que os ensaios de adsorção tiveram por objeto encontrar a influência da granulometria e da quantidade de massa necessária para remoção de cor satisfatória, com duração de 4 a 5 horas, tendo amostras retiradas a cada 1 hora. As combinações de granulometrias foram de pó a 1,2mm, de 1,21mm a 2,4mm e de 2,41mm a 4,8 e as massas foram de 200g, 250g e 300g adicionados a 1L de solução aquosa de corante têxtil direto na cor marinho, na concentração 5g/L, totalizando nove ensaios. Expostos que na reação Fenton foram utilizadas massas de resíduos de ferro de 200, 250 e 300 gramas para 1L de solução aquosa de corante têxtil direto na cor marinho, na concentração 5g/L. A reação foi concluída com o acréscimo 10 ml de peróxido de hidrogênio 40 volumes, sendo realizados 3 ensaios simultâneos com duração de 2 horas e com retiradas de amostras a cada 1 hora. Na reação Fenton com massa de 250g de resíduo, obteve-se eficiência média de 99,99%.

3.13 A EFICIÊNCIA DA APLICAÇÃO DO POA FENTON EFLUENTES COM RECALCITRANTES

Segundo (PORTO, 2014) o processo Fenton é uma boa alternativa no tratamento de lixiviado de aterros sanitários. Destaca que o Fenton possui grande capacidade de degradar a matéria orgânica recalcitrante presente em grande concentração. Mas ressalta que a geração do Radical hidroxila, responsável pela oxidação da matéria orgânica, é dependente de fatores como pH inicial, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e relação molar ferro divalente e H_2O_2 . Em sua pesquisa fez a otimização de tais fatores através da metodologia de superfície de resposta, com fundamento no delineamento central composto rotacional. Com este método, expos que foi possível determinar um modelo matemático polinomial e seus pontos críticos, otimizando o sistema. Relatou que foram aplicadas como variáveis de resposta a remoção de DQO e a cor verdadeira. Seus resultados apresentaram a remoção de DQO como parâmetro-modelo mais adequado do que a cor verdadeira, que apresentou falta de ajuste significativa. A concentração de H_2O_2 verificou-se como o fator mais significativo do estudo, seguido da interação entre H_2O_2 e Fe: H_2O_2 . Concluiu, ainda, que o intervalo de pH adotado não afetou de forma significativa. A remoção de DQO foi de 91% com os seguintes valores ótimos: (1) pH inicial = 4,2; (2) H_2O_2 = 16,3 g H_2O_2 . L-1; (3) Fe: H_2O_2 = 1:5,1 (5,3 g Fe+ 2.L-1).

Para (RAGASSON, 2013) em regra os percolados de aterros sanitários apresentam limitações quanto à aplicação de processos biológicos no tratamento. Isto devido à presença marcante de substâncias orgânicas não biodegradáveis, principalmente com o envelhecimento do aterro. Os Processos Oxidativos Avançados – POA's apresentam bom potencial de aplicação. Em seu trabalho realizou estudo da influência das principais variáveis dos processos Fenton a avaliação da composição orgânica do percolado submetido ao processo oxidativo

avançado. Os resultados apontaram que, geralmente, as maiores eficiências em termos de remoção de DQO no processo Fenton estão relacionadas a o nível inferior de pH e ao nível elevado de concentração de peróxido de hidrogênio, que tem função preponderante no tratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado com efluente de uma indústria acabadora de couro localizada em São Sebastião do Paraíso, MG. Inicialmente foi realizado estudo acerca do processo de produção da empresa, tendo em vista que o processo de acabamento de couro é peculiar de indústria para indústria.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COUROS EM ESTUDO

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi necessária a caracterização da empresa em estudo visando o conhecimento do processo produtivo que é caracterizado pela fabricação de couro acabado, não associado ao curtimento, ou seja, inexistente no empreendimento a fase primária do curtume, onde se realiza o curtimento propriamente dito, processo de ribeira. A empresa apenas realiza-se o recurtimento, etapa esta que confere ao couro suas características finais, pelo uso de minerais.

Também foi necessário o conhecimento do processo de tratamento dos efluentes gerados no processo produtivo.

Todas as informações referentes ao processo produtivo e ao tratamento dos efluentes foram levantados diretamente com a empresa em questão por meio de visitas e acompanhamento de todas as etapas do processo produtivo, bem como no tratamento dos efluentes.

4.2 COLETA DO EFLUENTE PARA APLICAÇÃO DO POA

O efluente coletado para aplicação do POA (Fenton), considerado como inicial (bruto) no desenvolvimento da atual pesquisa, é proveniente do tratamento físico-químico da própria empresa.

Como exposto o efluente coletado do processo físico/químico do empreendimento foi submetido à análise laboratorial, periódica, para caracterização do mesmo.

A coleta foi efetuada no efluente da empresa, previamente clarificado, após 1,5 hora da aplicação do coagulante e floculante no tanque utilizado para equalização/homogeneização e sedimentação. Foi utilizado um recipiente com volume de 20,0 litros higienizado para garantir a ausência de interferências na qualidade do efluente coletado (Figura 1).

Figura 1 – Recipiente de Coleta do Efluente



Para transporte do efluente da ETEI da empresa, onde foi coletado, até o laboratório onde ocorreram as análises e ensaios, utilizou-se bombonas de 20,0 litros higienizada com tríplice enxague (Figura 2).

Figura 2 – Recipiente de Transporte do Efluente



4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INICIAL

Preliminarmente foram realizadas análises químicas do efluente industrial pós-tratamento físico/químico quinzenalmente para caracterização do mesmo.

Foram analisados os parâmetros pH; Cor; Turbidez; Cr; Mn; Zn; Fe; Pb; DBO; DQO; COT e Série de Sólidos.

A Tabela 1 mostra os parâmetros analisados, as suas unidades representativas, os métodos utilizados em cada análise, bem como os equipamentos usados.

Tabela 1 – Parâmetros analisados na caracterização do efluente industrial com os métodos e equipamentos empregados

Parâmetro	Unidad e	Métodos utilizados	Equipamentos
pH		Eletrométrico SM 4500 H B	Orion
Cor Aparente	UH	Espectrofotométrico SM2120 E	HACH
Turbidez	UT	Neftelométrico SM 2130 B	HACH
Metais Cr, Mn, Fe	mg/L	Absorção Atômica, método de chama	Varian A 700
DBO	mg/L O ₂	Potenciométrico	Digimed DM4 e incubadora , 347-G
DQO	mg/L O ₂	Refluxo Fechado	HACH
COT	mg/L	Combustão Infravermelho	TOC – Shimatzu
Série de Sólidos	mg/L	Gravimétrico	Sartorius

4.2 APLICAÇÃO DO FENTON

Após caracterização do efluente passou-se para os testes direcionados para aplicação do POA (Fenton).

Para aplicação do processo Fenton foram utilizados 8 litros do efluente previamente caracterizado e um reator composto por recipiente de PVC com

capacidade para 14 L com 4 chicanas e um misturador mecânico com 06 pás planas, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Reator Utilizado para Aplicação do POA



O Fenton aplicado obedeceu à proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:3 e 1:2. A concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi definida de acordo com o COT medido no efluente na proporção COT/ H_2O_2 de 1:1. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

O sistema foi mantido sob agitação por período de 60 minutos. Após esse período, monitorando-se *in situ* com potenciostato digital e eletrodo combinado previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e pH 7, foi efetuada a correção do pH com adição de solução de NaOH 4 mol.L⁻¹ até valor entre 8 e 9. Manteve-se o

sistema em repouso para decantação por 2 horas e em seguida o efluente foi filtrado em filtro de areia tipo 1 construído para este fim.

O filtro com areia tipo 1 (figura 5 e 6) é composto granulometricamente por 90% de grãos de 0,42 – 0,60 e 10% de 0,30 – 0,42, *a priori* peneirou-se a areia utilizando-se de peneiras específicas a essas frações desejadas, após a composição, colocou-se cascalho até uma altura de 5 cm em um tubo de acrílico de 10 cm de diâmetro interno e acresceu-se 10 cm, em altura, da areia previamente composta.

Calculou-se por um ensaio com traçador utilizando solução 10% de NaCl e um condutímetro modelo Marconi PA200 o tempo de detenção hidráulica do filtro, para determinar o momento de se iniciar a coleta do filtrado. Os cálculos do filtro foram feitos para uma vazão de saída de 34 L.h⁻¹, controlado por uma bomba peristáltica.

Em seguida, após passagem do efluente pelo filtro especificado, o mesmo foi submetido à novas análises químicas utilizando-se os parâmetros já mencionados para caracterização final.

As imagens apresentadas nas Figuras 4 e 5 mostram o filtro de areia tipo 1 construído para a filtração do efluente após POA, visando apenas a remoção de particulados gerados no processo de oxidação.

Figura 4– Filtro de Areia Utilizado para Filtração do Efluente Após Aplicação do POA



Figura 5– Filtro de Areia (Detalhe)



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser verificado, na avaliação preliminar realizada nas visitas que foram efetivadas na indústria, o efluente de acabamento de couro é rico em materiais inorgânicos, tendo em vista que inexistente a produção primária do couro, o processo de ribeira, alta fonte geradora de matéria orgânica. Desta forma a estrutura mais apropriada, como visto na revisão de literatura, para realização do tratamento destes efluentes tratam-se de processos físico-químicos, acompanhados da aplicação de um complementar que pode ser o POA. No caso em foco optou-se em trabalhar com o Fenton e verificou-se excelentes resultados.

A empresa possui utilização de uma média de 80 m³/dia de água, que hoje é toda captada do poço artesiano perfurado no interior do empreendimento. Deste volume 70 m³ representa o volume direcionado para o processo produtivo, enquanto o restante é direcionado para as demais finalidades, inclusive fins sanitários. Vejamos que as recentes crises hídricas implantadas no país sinalizaram que ações voltadas para a otimização de processos que venham a contribuir com a redução do consumo de água devem ser adotadas em caráter de urgência.

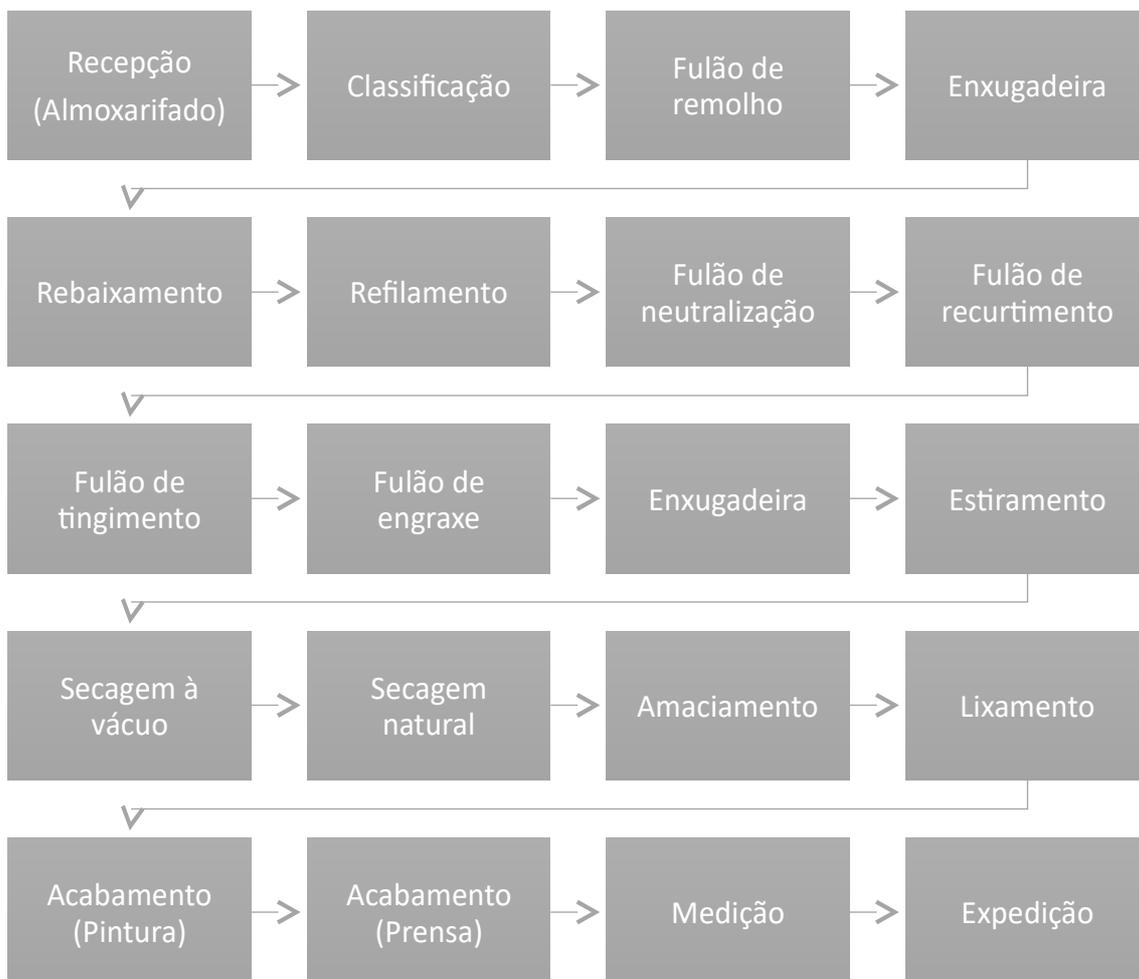
Como a proposta deste estudo é a prática do reúso do efluente tratado, após tratamento físico-químico, bem como aplicação do POA Fenton, o reúso poderá ser feito tanto nos processos iniciais da indústria, a exemplo do recurtimento, que não têm carência de uma água muito nobre, bem como para lavagem de pisos, jardinagem e até mesmo para o uso de descargas nos banheiros da indústria.

5.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO EM ESTUDO

O empreendimento tem potencial para operar sua atividade com capacidade nominal de 1.500 m² de couro acabado por dia. Contudo, atualmente utiliza apenas 70% (setenta por cento) desta capacidade produtiva.

As etapas do processo produtivo da empresa em questão estão ilustrados no fluxograma apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma com as etapas do processo produtivo.



O processo produtivo do empreendimento abrange as seguintes fases:

- **Classificação:** destinação dos couros em função da qualidade e do produto final;
- **Rebaixamento:** operação mecânica para ajustar a espessura do couro (flor e raspa) às especificações dos produtos a que se destinam e igualando a espessura por toda sua extensão;
- **Formação de Lotes:** organização em lotes por peso, para orientar as operações subseqüentes de neutralizar, recurtir, tingir e engraxar, determinados por estes lotes;
- **Neutralização:** eliminação dos ácidos livres provenientes do curtimento;
- **Recurtimento:** confere ao couro suas características finais, pelo uso de curtentes minerais taninos vegetais e/ou sintéticos, dependendo de sua destinação;
- **Tingimento:** proporciona a cor desejada ao couro; engraxe, lubrificação das fibras visando otimizar a resistência do couro e conferir maciez;
- **Secagem:** redução da umidade do couro, após as etapas chamadas molhadas;
- **Amaciamento:** operação mecânica que submete o couro a um certo estiramento sucessivo e rápido;
- **Recorte:** apara das partes danificadas do couro, que não podem ser aproveitadas;
- **Lixamento:** correção dos defeitos da superfície do couro, como cicatrizes diversas;
- **Acabamento:** confere ao couro as características de cor, brilho, textura e certas características físicas adequadas ao produto a que se destina; medição, determinação do tamanho dos couros, posto que estes são comercializados em função desta grandeza. Após esta operação, o couro está pronto para expedição.

5.2 DIAGNÓSTICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO EXISTENTE NA INDÚSTRIA DE ACABAMENTO DE COURO

O tratamento preliminar e físico-químico da empresa abrange as seguintes etapas: gradeamento; desarenador; peneira estática; equalização; coagulação; decantação e floculação.

Abaixo descrevemos de forma individualizada cada etapa do tratamento de efluente do empreendimento em estudo.

Gradeamento: Os efluentes industriais são conduzidos por canaletas até a estação de tratamento, nas quais serão gradeados, para remoção de resíduos sólidos grosseiros, visando proteção de bombas e evitando obstrução do sistema.

Desarenador: O material aqui chamado de areia refere-se a areia em específico, o cascalho, os pedriscos, a limalha de metais, dentre outros que são incorporados ao efluente por lavagem de pisos e limpeza de equipamentos. Quase sempre estes materiais são conduzidos até a parte interna da fábrica através das rodas de veículos, solado de calçados dos funcionários além da poeira do ambiente.

Figura 7– Caixa Desarenadora



Peneira Rotativa: Trata-se de peneira construída de aço inoxidável tendo como objetivo a retenção de sólidos de tamanho superior a 1,0mm, com área filtrante dimensionada conforme os picos da vazão.

Figura 8 – Peneira Rotativa



Equalização: A equalização tem por objetivo uniformizar o efluente de forma a padronizar a vazão e a qualidade a partir deste ponto, cujo, pH varia entre 8,5 a

9,0. A indústria opera-se a partir de matéria prima (couro) no estado estagio WET BLUE. Estes couros geram efluentes com pH de 3,5 a 4,0 sendo necessário corrigi-lo para 8,5 a 9,0 no equalizador, o que é feito pela adição de solução previamente preparada de soda cáustica, na concentração de 10,0%, (1,0 parte de soda e nove partes de água fria e limpa). O sistema opera com um conjunto de tanques que tem capacidade para armazenar 200,0 % de efluentes gerados pela fábrica, de forma a atuar também como pulmão e possibilitar operação com uma batelada diária. A agitação nos tanques é feita por agitadores de pás, de 15,0 a 20,0 RPM, que operaram com qualquer volume de efluente no tanque, proporcionando mistura ideal.

Coagulação: É realizada por bateladas, no mesmo tanque que a equalização. Uma vez assegurada a equalização, ocorre o processo de coagulação, pela adição de solução de sulfato de alumínio preparada previamente, na proporção de uma parte de sulfato de alumínio para cinco partes de água limpa e fria. O coagulante é adicionado diretamente sobre o efluente equalizado, sob constante agitação, até se obter o pH 8,0 a 8,5. Após confirmação do pH, continua-se a agitação por mais 15,0 minutos, a fim de se garantir perfeita homogeneidade do sistema, para processar a floculação.

Floculação: Também é realizada por bateladas, no mesmo tanque que a equalização e a coagulação. Após a conclusão da coagulação, procede-se a adição do floculante, cuja solução é previamente preparada na proporção de 1,0 a 1,5 ppm, com água fria e limpa. A floculação é realizada sob constante agitação, com velocidade de 20,0RPM, para se preservar os flocos.

Sedimentação: Também é realizada por bateladas, no mesmo tanque que as operações anteriores, de equalização, coagulação e floculação. Trata-se da

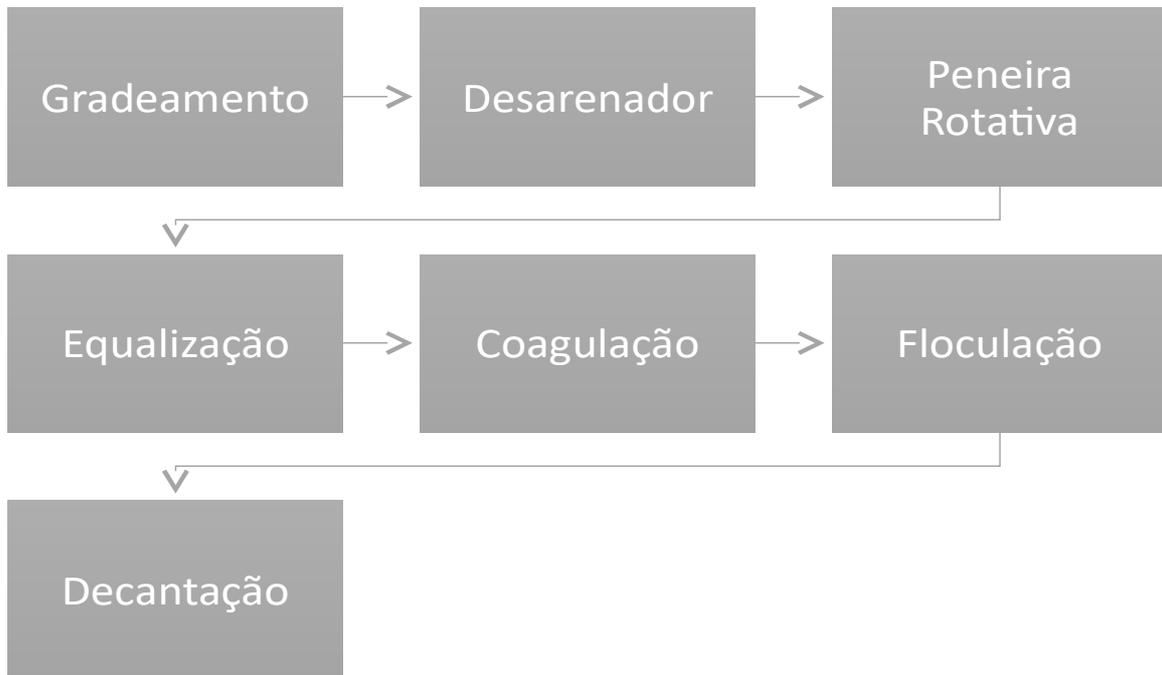
separação das fases sólido-líquida obtidas nas operações anteriores. Realiza-se por bateladas, pelo repouso do sistema durante o tempo de 1,5 horas. Após o repouso a fase líquida é separada pelos drenos dispostos nas laterais do decantador e enviada ao depósito de efluente tratado. Terminada a drenagem da fase líquida, resta o lodo que é escoado pelo fundo levemente cônico do tanque e será conduzido, por gravidade, aos leitos de secagem.

A imagem abaixo trata-se da caixa onde é realizada a equalização, bem como coagulação, floculação e decantação.

Figura 9 – Caixa de Equalização/Coagulação/Floculação/Semedimentação



Figura 10 – Fluxograma com as etapas do tratamento de efluentes da empresa



5.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INICIAL (BRUTO)

Foram analisados os parâmetros pH; Cor; Turbidez; Cr; Mn; Zn; Fe; Pb; DBO; DQO; COT e Série de Sólidos. A Tabela 2 apresenta os parâmetros e respectivos métodos aplicados.

Tabela 2 – Caracterização do Efluente Inicial (Bruto) coletado após tratamento Físico-Químico na Empresa

Parâmetro	Unidad	16/03/1	14/05/1	09/06/1	06/08/1	14/09/1	26/11/1	06/04/1	18/04/1	11/07/1	10/08/1	Média	Desv. Pad.
	e	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6		
pH	(-)	8,3	10,01	6,6	7,16	7,1	10,5	7,23	6,05	8,25	6,99	7,82	1,45
Cor	UH	578	223	550	550	550	425	2106	2056	811	886	874	662
Aparente													
Turbidez	UT	71,4	3,33	39,2	46,3	37,8	68,5	84	117,5	74,6	37,3	58,0	31,8
Cr	mg/L	6,13	0,22	1,225	0,285	0,765	0,08	0,7	13,7	0,16	1,45	2,47	4,33
Mn	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	mg/L	0,524	0,211	0,648	1,480	0,606	2,700	0,200	0,300	0,060	1,250	0,798	0,811
Fe	mg/L	0,170	0,210	0,590	0,530	0,355	0,450	0,300	3,600	0,270	0,260	0,674	1,037
Pb	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,17	0,20	0,10	0,23	0,20	0,18	0,05
DBO	mg/L	481	745	667	520	626	645	1280	1468	1031	532	800	343
DQO	mg/L	877	1350	1298	1322	1873	994	2193	2725	1386	1149	1517	577
DBO/DQO	mg/L	0,55	0,55	0,51	0,39	0,33	0,65	0,58	0,54	0,74	0,46	0,53	0,12
												818,2	303,8
COT	mg/L	464,00	626,60	679,50	574,00	814,30	691,70	914,00	1430,00	741,00	1247,70	8	6
ST	mg/L	5903	6546	4338	6799	8155	6620	9130	8346	7756	5196	6879	1492
ST Fixos	mg/L	4222	5969	3164	5936	6921	4748	7096	6176	6840	3825	5490	1402
ST Voláteis	mg/L	1681	577	1174	863	1234	1872	2034	2170	916	1371	1389	535
SST	mg/L	115	28	73	150	212	535	202	127	91	87	162	143
SST Fixo	mg/L	43	10	20	88	118	433	143	36	50	34	98	126
SST Volátil	mg/L	72	18	53	62	94	102	58	91	42	53	65	26

Preliminarmente, diante dos dados apresentados, temos a apontar que existe grande sazonalidade no efluente em estudo. Conforme se pode constatar nas várias datas onde se realizou as coletas e a respectiva análise do efluente tivemos valores diferenciados, principalmente no que tange aos parâmetros de cor aparente, DBO, DQO e COT.

Esta sazonalidade ocorre em virtude do próprio processo de produção. A empresa de acabamento de couros processa vários tipos de produtos. Alguns couros possuem características menos sintéticas, ou seja, necessitam de menor quantidade de banhos com tingimento diversos. Outros são suscetíveis de alto teor de pintura com aplicação de pigmentos diversos. Desta forma dependendo do processo de acabamento o efluente apresentará condições diferenciadas.

Devido à sazonalidade exposta acreditamos que o empreendimento, para otimização do seu tratamento físico-químico deva fazer alguns ajustes nesta fase da ETE existente. A padronização do efluente, antes do envio do mesmo para as fases subsequentes do tratamento, que no caso trata-se da aplicação do POA Fenton, mormente do pH trata-se de medida necessária para obtenção de sucesso no objetivo em foco, qual seja, melhoria das condições do efluente tratado, a fim de realizar o seu reúso, inclusive nos banhos primários da indústria. Acredita-se que a instalação de um controlador automático de pH, com a adição de soda caustica, nas mesmas condições como hoje é feito no tratamento existente, a fim de melhor aferir o parâmetro em questão evitando-se o envio de efluentes ácidos ou alcalinos para a aplicação do POA seja uma medida eficaz para obtenção dos resultados esperados.

No que tange aos parâmetros cor aparente e turbidez é possível de forma nítida constatar a alternância dos resultados apresentados. Tivemos amostra com 223 UH de cor aparente e outra com 2056 UH, observando uma média de 662 UH.

As extremidades apontadas relatam de forma clara o processamento de um produto cujas características são voltadas para alto teor de tingimento e outra com reduzidas aplicações de tinta. Observa-se que tais processos terão impacto direto no efluente a ser tratado.

A Tabela 2 , no que diz respeito ao comparativo da proporção DBO/DQO do efluente estudado, demonstra média de 12% a relação de um parâmetro para outro. Tecnicamente, o efluente deve ser submetido a tratamento químico, tendo em vista que para possibilidade da existência de tratamento biológico é indicado um efluente com uma proporção acima de 50% de DBO/DQO. Verifica-se, assim, que a empresa possui o tratamento adequado e a instalação do POA Fenton virá a contribuir para o melhoramento das condições do efluente hoje tratado apenas com o processo físico/químico, possibilitando o seu reúso.

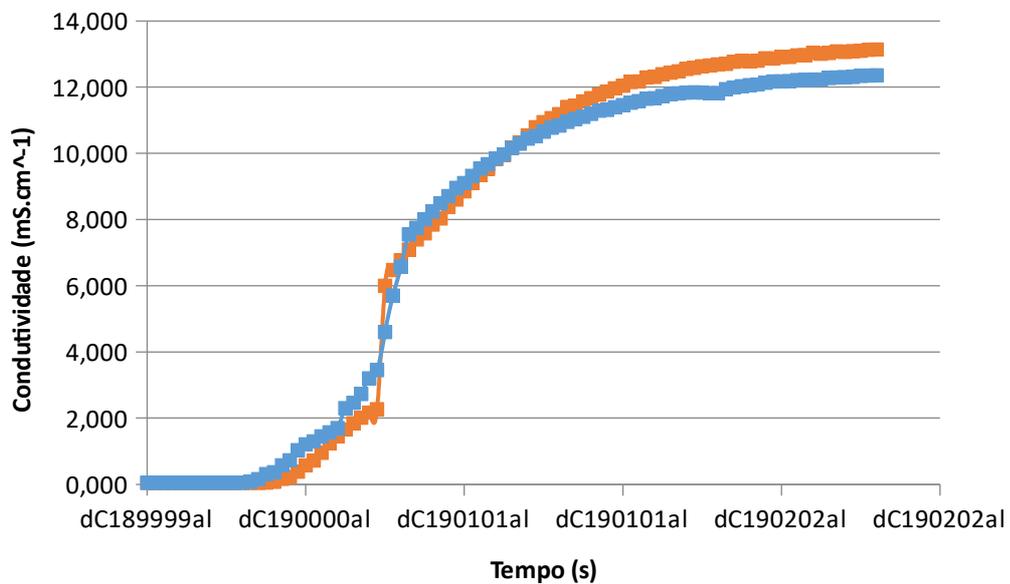
Por fim, outro ponto que chama a atenção nos resultados apontados trata-se da média do parâmetro carbono orgânico total, qual seja 818,28 mg/L. O POA Fenton que, possui característica de oxidante, provavelmente terá bom desempenho para degradação do COT. Ressalta-se que a redução do COT do efluente é fator de fundamental importância para a possibilidade do reúso do efluente tratado, uma vez que a aplicação do mesmo nos banhos primários da fase de acabamento dos couros, com altos índices de COT, poderá causar reações químicas indesejadas na matéria prima, o que poderá trazer prejuízos para o empreendimento.

5.4 APLICAÇÃO DO POA FENTON

5.4.1 Resultado do ensaio do traçador

Na figura 09 pode-se ver a curva construída pelo Excel da condutividade do filtrado no decorrer do tempo para cálculo do tempo de detenção do filtro de areia construído.

Figura 11– Resultados da aplicação de traçador no filtro



Analisando-se o gráfico apresentado acima determina-se que o tempo de detenção hidráulica do filtro de areia é de 7 minutos.

Em seguida, após passagem do efluente pelo filtro especificado, o mesmo foi submetido à novas análises químicas utilizando-se os parâmetros já mencionados para caracterização final.

Ressalta-se que o traçador do filtro exposto na figura 11 foi construído com desenvoltura exclusiva para o trabalho do laboratório. Não poderá o mesmo ser utilizado como mecanismo para implantação de filtro em escala real.

5.4.2 Resultados da aplicação do Fenton 1xH₂O₂

A Tabela 3 demonstra os resultados da caracterização do efluente colhido na empresa após aplicação do Fenton 1xH₂O₂.

Tabela 3 – Caracterização do Efluente Após tratamento (POA) Fenton 1xH₂O₂

Parâmetr	Unidad	19/05/1	24/06/1	12/08/1	21/08/1	17/09/1	04/12/1
o	e	5	5	5	5	5	5
pH	-	7,68	8,64	8,54	8,00	8,89	8,74
Cor	UH	32	14	133	27	40	11
Aparente	UT	6,55	0,86	9,99	1,54	0,76	0,40
Turbidez	mg/L	0,270	0,000	0,075	0,240	0,210	---
Cr	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	---
Mn	mg/L	3,802	0,399	0,900	0,107	0,503	---
Zn	mg/L	0,350	0,490	2,225	0,240	0,478	---
Fe	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	---
Pb	mg/L	99	149	273	155	248	65
DBO	mg/L	296	242	477	400	484	180
DQO	mg/L	0,334	0,616	0,572	0,388	0,512	0,361
DBO/DQO	mg/L	157,00	175,25	256,70	229,36	258,40	207,43
COT	mg/L	5464	5083	5556	7067	8987	6611
ST	mg/L	4867	4704	5076	6300	8418	5863
ST Fixos	mg/L	597	379	480	767	569	748
ST	mg/L	8	13	11	6	5	4
Voláteis	mg/L	5	8	9	4	4	2
SST	mg/L	3	6	3	2	2	1
SST Fixo	mg/L						
SST	mg/L						
Volátil	mg/L						

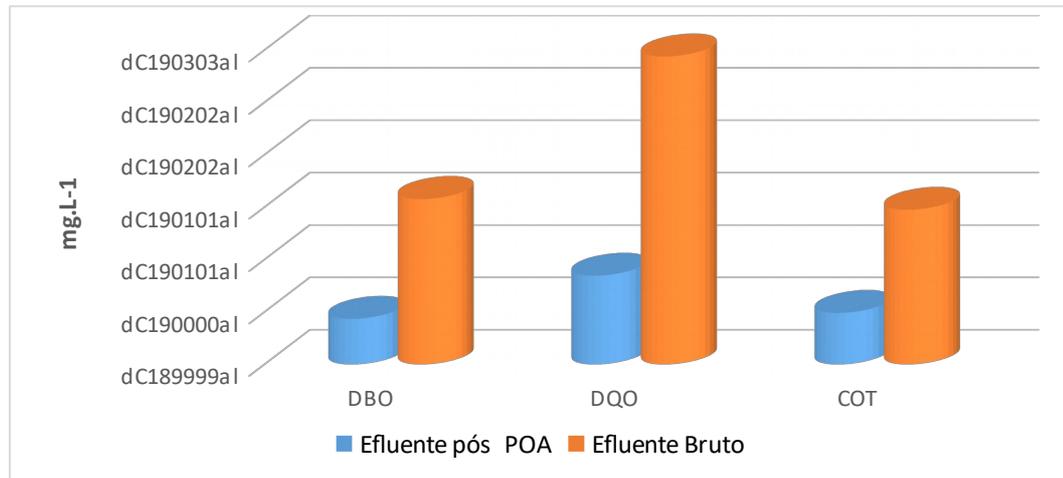
Conforme pode ser visto nos resultados apresentados na Tabela 3 os mesmos apresentam algumas variações. Esse fato é explicado pela sazonalidade da produção da empresa, com alteração de cores e tipos de acabamento do couro produzido. O efluente tem uma característica de ser cerca de 50% orgânico e 50% inorgânico (DBO/DQO~0,5). Nos ensaios com POA foi aplicada a dosagem de H₂O₂ equivalente à concentração de COT obtida em cada caso.

O pH do efluente em todas as amostras apresentou valores satisfatórios não sendo necessário novas correções.

Como já exposto anteriormente é de suma importância para o reúso do efluente nos banhos primários da indústria a redução da cor aparente e turbidez do mesmo. Com os experimentos em foco, qual seja, aplicação do Fenton 1x H₂O₂, tivemos consideráveis reduções. No parâmetro cor aparente o efluente bruto, que no caso é aquele que foi submetido ao tratamento físico/químico da indústria, apresentou média de 874 UH, como exposto na tabela 2, enquanto a média após a aplicação do POA Fenton 1x H₂O₂ demonstrou-se em 42,83 UH, conforme tabela 3. Não diferente ocorreu com o parâmetro turbidez. O efluente bruto apontou média de 58,0 UT, enquanto após o tratamento apresentou média de 3,35 UT.

Com os resultados obtidos foi verificada uma considerável remoção de DQO, DBO e COT significativas como observado no gráfico mostrado na Figura 12.

Figura 12– Comparação dos Parâmetros DBO – DQO – COT após aplicação do Fenton 1xH₂O₂



5.4.3 Resultados da aplicação do Fenton 2xH₂O₂

A Tabela 4 demonstra os resultados da caracterização do efluente colhido na empresa após aplicação do Fenton 2xH₂O₂.

Tabela 4 – Caracterização do Efluente Após tratamento (POA) Fenton 2xH₂O₂

Parâmetro	Unidade	06/04/2016	18/04/2016	11/07/2016	10/08/2016
pH		9,24	9,8	9,15	9,38
Cor Aparente	UH	26	14	21	5
Turbidez	UT	2,1	3,05	0,73	0,4
Cr	mg/L	0,18	0,20	0,02	0,05
Mn	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	mg/L	1,63	1,08	<0,01	0,22
Fe	mg/L	0,27	0,25	0,22	0,24
Pb	mg/L	0,12	0,13	<0,01	0,23
DBO	mg/L	526	308	147	158
DQO	mg/L	737	494	284	296
DBO/DQO	mg/L	0,714	0,623	0,518	0,534
COT	mg/L	470,53	337,65	128,8	123,03
ST	mg/L	11879	16864	12853	15346
ST Fixos	mg/L	11259	16314	12540	15094
ST Voláteis	mg/L	620	550	313	252
SST	mg/L	8,3	7,5	9,7	10,6
SST Fixo	mg/L	5,3	6,5	6,8	7,9
SST Volátil	mg/L	3,0	1,0	2,9	2,7

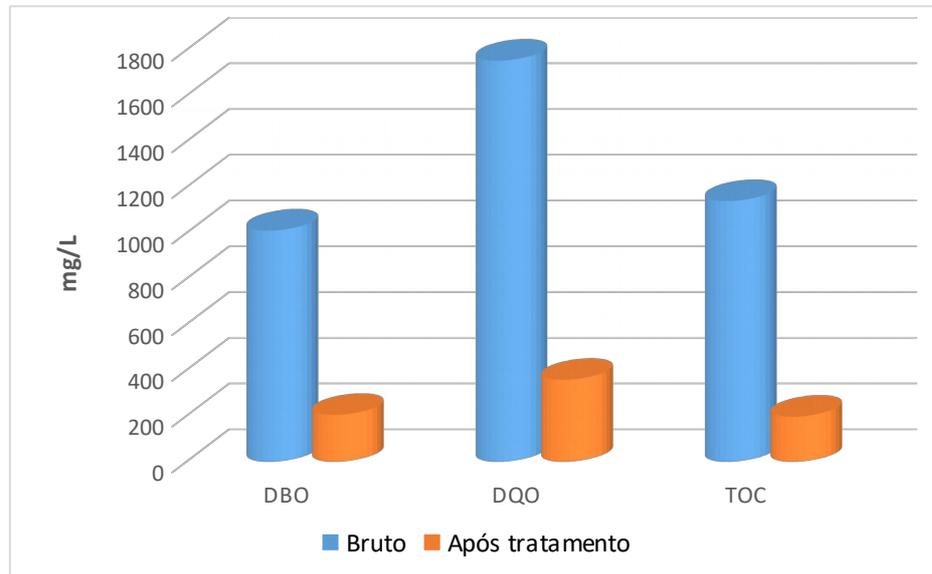
A tabela 4 evidencia os resultados obtidos com a aplicação do POA Fenton $2xH_2O_2$. Mais uma vez ressaltamos o fato das variações apresentadas nos resultados. Os dados apresentados reforçam ainda mais a existência da sazonalidade da produção da empresa, com alteração de cores e tipos de acabamento do couro produzido. Não diferentemente os resultados apontaram um efluente com considerável teor inorgânico.

O pH do efluente em todas as amostras apresentou valores suscetíveis de correção, com média de 9,21. No tocante a aplicação do Fenton na proporção $1xH_2O_2$, constante na tabela 3 o pH não foi suscetível de ajuste, visto que apresentou média de 8.3.

No tocante a redução da cor aparente e turbidez nos experimentos que se utilizou a aplicação do Fenton $1x H_2O_2$, exposto na tabela 2, a média demonstrou-se cor aparente de 42,83 UH e turbidez média de 3,35 UT. Já no que diz respeito a aplicação do Fenton $2x H_2O_2$ observou-se a média de 6,5 de UH de cor aparente e 1,55 UT de turbidez. Desta forma pode-se afirmar que a aplicação do POA Fenton na proporção $2x H_2O_2$ foi mais eficaz que a primeira, vez que apresentou reduções mais consideráveis.

Vejamos os resultados da aplicação $2x H_2O_2$ que tange a remoção de DQO, DBO e COT no gráfico mostrado na Figura 13.

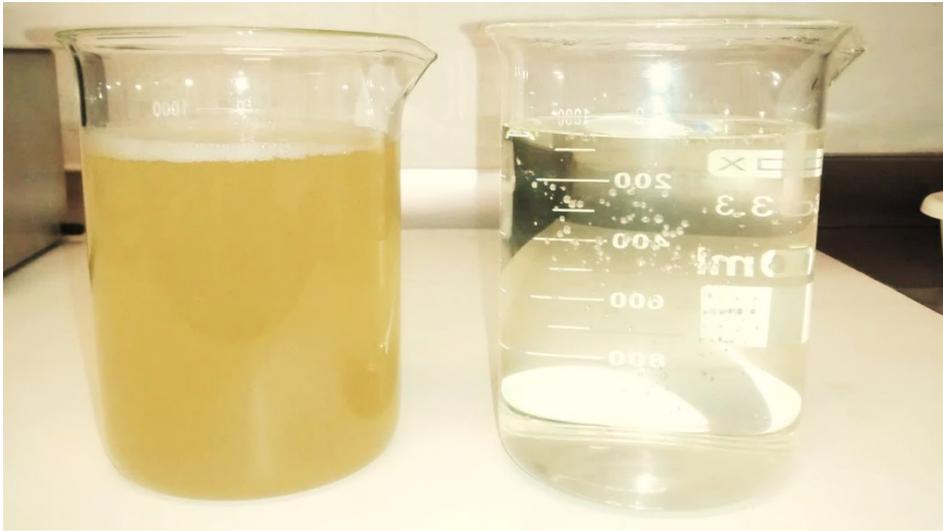
Figura 13 – Comparação dos Parâmetros DBO – DQO – COT após aplicação do Fenton $2xH_2O_2$



5.5 COMPARATIVO APÓS A APLICAÇÃO DO POA – FENTON

Visando uma melhor ilustração das informações em termos de visualização, nas Figuras 14 e 15 se constam as imagens, vistas frontal e superior, respectivamente, onde pode ser feito comparativos do efluente tratado exclusivamente pelo método convencional físico/químico e do efluente tratado pós POA Fenton. Como se pode perceber há evidente remoção de cor e turbidez no efluente tratado com o POA Fenton. Vejamos o Comparativo do efluente antes e pós-aplicação do POA Fenton, à esquerda o efluente após tratamento físico/químico, e à direita o efluente já tratado por processo Fenton.

Figura 14 – Efluente Antes de Pós Aplicação do Fenton



Para melhor visualização a Figura 15 demonstra uma vista da parte superior do comparativo entre o efluente bruto e após tratamento com POA Fenton.

Figura 15 – Vista Superior do Efluente Antes e Pós Aplicação do Fenton



A fim de possibilitar melhor compreensão acerca dos resultados apresentados no efluente após a aplicação do Fenton estão ilustrados nas Tabela 5 e 6 o grau de eficiência referente a cada amostra.

Tabela 5 – Percentual de Eficiência na Aplicação do POA – Fenton 1xH₂O₂

Dados	Amostra						Média	Desvio
	1	2	3	4	5	6		
Remoção								
COT	66,2	72,0	62,2	60,0	68,3	70,0	66,5	4,6
DQO	66,2	82,1	63,3	69,7	74,2	81,9	72,9	7,9
DBO	79,4	80,0	59,1	70,2	60,4	89,9	73,2	12,1
Turbidez	90,8	74,2	74,5	96,7	98,0	99,4	88,9	11,7
Cor								
Aparente	94,5	93,7	75,8	95,1	92,7	97,4	91,5	7,9

Tabela 6 – Percentual de Eficiência na Aplicação do POA – Fenton 2xH₂O₂

Dados	Amostras				Média	Desvio
	1	2	3	4		
Remoção						
Cor						
Aparente	98,77	99,32	97,41	99,44	98,72	0,93
Turbidez	97,50	97,40	99,02	98,93	98,45	0,74
DBO	58,91	79,02	85,74	70,30	78,35	6,32
DQO	66,39	81,87	79,51	74,24	78,54	3,19
COT	48,52	76,39	82,62	90,14	83,05	5,62

Comparado as tabelas 3 e 4, com relação aos parâmetros DBO, DQO e COT observa-se uma redução, no que diz respeito a aplicação do Fenton 2x H₂O₂ menor de que na proporção 1x H₂O₂. Nos primeiros experimentos, isto é aplicação 1x H₂O₂ tivemos valores médios de DBO de 164,8 mg/L, DQO de 346,5 mg/L e 213,43 mg/L de COT, enquanto no segundo, aplicação 2x H₂O₂, DBO média de 284,75 mg/L,

DQO de 452,75 mg/L e 265 mg/L de COT. Entretanto, nas tabelas 5 e 6, que trabalhou o grau de eficiência da aplicação de ambas as dosagens do Fenton, porém em comparação com o efluente bruto, é perceptível que a segunda aplicação, 2x H₂O₂, foi mais eficaz.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo do estudo foi avaliar as melhorias na qualidade do efluente tratado pelo método físico/químico após a aplicação do POA (Fenton), visando à possibilidade do reúso do efluente, na fase primária do processo produtivo da indústria de acabamento de couro.

Por meio das tabelas expostas verifica-se que após a aplicação do POA Fenton o efluente apresentou bons resultados, no que tange a eficiência do tratamento, principalmente no tocante aos parâmetros cor, turbidez, DQO, e o COT, que são parâmetros essenciais para viabilidade de possível reúso do efluente nos banhos primários da indústria de acabamento de couro, bem como nos demais meios de reutilização tais como: lavagem de pisos, jardinagem, e descargas de banheiros.

A título exemplificativo pode-se demonstrar que o parâmetro Cor apresentou redução, após aplicação do método POA Fenton, na média de eficiência na escala de 91,5%, bem como média do parâmetro turbidez na ordem de 88,9%.

Tendo em vista que a indústria de acabamento de couro produz materiais nobres, inclusive alguns, com coloração clara, o efluente a ser reutilizado no processo industrial deve possuir reduzida coloração e turbidez, a fim de não causar quaisquer prejuízos ao produto. Por outro lado, isto se torna um desafio, tendo em vista o alto teor de corante presente no efluente; portanto, o processo de tratamento deve possuir excelentes condições de afastar os altos teores de coloração.

A cor máxima apropriada para potabilidade de água de abastecimento é de 15,0 U.C. Nos termos da exposição o efluente após ser submetido ao POA (Fenton) em uma análise específica o parâmetros apresentou resultados na ordem de 11 U.C.. Portanto, de ótima qualidade.

O estudo apontou, também, que as reduções mais consideráveis de DBO, DQO e COT ocorreram na aplicação com proporção de 2x H_2O_2 em relação ao COT inicial.

Conclui-se, desta forma, que a aplicação do POA no efluente gerado pelo processo de acabamento de couro da indústria em foco, após ser submetido ao processo físico-químico lhe proporciona as condições necessárias para aproveitamento em lavagem de pisos, jardinagem e descargas de sanitários sem qualquer risco ambiental.

7 REFERÊNCIAS

ADÁRIO, M. L. **Utilização do processo Fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira.** Tese de conclusão da faculdade de engenharia UFJF, Juiz de Fora 2014

BASTIAN, E. Y. O. et al. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotioúrea (ETU) e 1,2,4-Triazolatravés de processos oxidativos avançados e adsorção.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental.** 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Guias de P+L para setores produtivos.** São Paulo: CETESB, Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos.asp>. Acesso em: 12 dez. 2014.

COSTA , Regina Helena P.G. **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas.**
TELLES, Dirceu D´Alckmin e COSTA, Regina Helena P. G. (Coord.). 1ª. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

CUNHA, A. H. N. **O Reúso de água no Brasil: A Importância da Reutilização de Água no País.** Goiania: Enciclopédia Biosfera, 2011. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2011b/ciencias%20ambientais/o%20reúso.pdf> . Acesso em 28 dez. 2015.

DIAS, M. C. O. **Manual de impactos ambientais: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas.** Fortaleza, CE. Banco do Nordeste, 1999.

DIAS, Reinaldo. **Gestão Ambiental: Responsabilidade Social e Sustentabilidade.** São Paulo: Atlas, 2006.

FARENZENA, M. et al. **Tanneries: from waste to sustainability. Brazilian rchives of Biology and Technology – An International Journal**, [Porto Alegre], vol.48, special n.: p.281 - 289, June 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/babt/v48nspe/25306.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2014.

FARIA. F. P. **Experiências com Produção Mais Limpa no Setor Têxtil.** Projeto Senai. 2011. Disponível em: Acesso em: 25 dez. 2015.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – FIESP. **Água: quanto ela realmente custa para a sua empresa?** São Paulo: FIESP, 2005.

Disponível em:

<http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/agua_quanto_custa.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2015.

FERNANDES, J. V. G. **Introduzindo práticas de produção mais limpa em sistemas de gestão ambiental certificáveis: uma proposta prática.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 06, n. 03, jul/dez. Rio de Janeiro, 2001.

FERRARI, W. A. **Reúso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes.** 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de Franca, Franca, 2004.

FLORES, R.G. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e Heterogêneos na Degradação de Efluentes de Curtume.** Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Santa Maria, RS, 2008.

HESPANHOL, I. **Água e Saneamento Básico** In: REBOUÇAS, Aldo da C.; BRAGA, Benedito; TUNDISI, José Galizia. *Águas Doces do Brasil – Capital Ecológica, Uso e Conservação*. 1. ed. São Paulo: Escritura Editora, 1999.

HESPANHOL, I. *Conservação e reúso de água. Manual de orientações para o setor Industrial*. São Paulo: Fiesp, Ciesp, 2005. v.1.

HOINACKI, E. **Peles e Couros: Origens, defeitos, industrialização**. Porto Alegre, (CFP de Artes Gráficas “Henrique d’Ávila Bertaso”), 1989.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. São Paulo: Manole, 2003.

MALER, C. L. **Comparação entre alguns processos de oxidação avançados na cinética de degradação do efluente bruto de curtume**. São Paulo: Manole, 2009.

MARMITT, S. **Aplicação de Fotólise Direta e UV/H₂O₂ a Efluente Sintético Contendo Diferentes Corantes Alimentícios**. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário Univates. Lageado, RS, 2010.

MARTINS, L. M. **Estudo da Aplicação do Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reúso**. Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal do Piauí. Teresina, PI, 2011.

MONTANHEIRO, A. A. **Estudo da Viabilidade para o reúso de efluente de Estação de Tratamento de Efluente Industrial do Processo de Rerrenino de Óleos Lubrificantes Usados**. Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, SP, 2006.

MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. Artigo Científico. Disponível em . Acesso em 11 fev. 2016.

OLIVEIRA, R. C. de. **Contaminação do Solo Por Alguns Resíduos de Curtume**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2008, Tese apresentada para obtenção do título de Doctor Scientiae. Disponível em <<http://www.residuosdecurtumes/downloads.pdf>>. Acesso em: 03 Jan. 2015.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes. São Paulo – SP**. Disponível em <<http://www.crq4.org.br/downloads/curtumes.pdf>>. Acesso em: 9 ago. 2015. São Paulo: CETESB, 2005.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo, CETESB, 2005. (Série P+L). Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf>. Acesso em: 12 set. 2012.

_____. **Gestão de água na indústria de curtumes do Estado de São Paulo: um diagnóstico sob os princípios da produção mais limpa**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia – Gestão e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais). Programa de Mestrado em Tecnologia: Gestão, Desenvolvimento e Formação, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza – CEETEPS, São Paulo, 2010. Disponível em:

<http://www.centropaulasouza.sp.gov.br/Posgraduacao/Trabalhos/Dissertacoes/tecnologias_ambientais/2010/jose-wagner-faria-pacheco.html>. Acesso em: 12 set. 2015.

PORTO, C. A. Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta no Tratamento e Lixiviado de Aterro Sanitário Utilizando Processo Fenton. Artigo Científico apresentado ao V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Disponível em: <>. Acesso em 19 de fevereiro de 2016. Belo Horizonte, MG, 2014.

PASSOS, J. B. Reúso de água: **uma proposta de redução do consumo de águas em curtumes**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/12546/000628678>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

RACYTE, J. **UV/H₂O₂ – Advanced Oxidation Processes Possibilities For Textile Reactive Dyes Decolorization**. Faculty of Environmental Engineering Vilnius Gediminas Technical University. 2008.

RAGASSON, M. K. **Aplicação do Reagente Fenton no Tratamento de Lixiviado de Aterros Sanitários**. Artigo Científico apresentado a Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em <>. Acesso em 20 de março de 2016. Juiz de Fora, MG, 2013.

RANGEL, M. C. **Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais**. Artigo Científico apresentado ao Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina. Salvador, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/3886/1/a23v31n1.pdf>>. Acesso em 15 dez. 2015.

RIMEIKA, M. **Advanced Oxidation Processes Possibilities For Textile Reactive Dyes Decolorization**. Artigo Científico apresentado ao Departamento de Gestão da Água, Vilnius Gediminas Technical University. 2008. Disponível em <https://www.researchgate.net/profile/Justina_Racyte/publication/228341983_Advanced_oxidation_processes_possibilities_for_textile_reactive_dyes_decolorization/links/563dc45b08aec6f17dd90071.pdf>. Acesso em 15 mar. 2016.

RODRIGUES, R.S. **As Dimensões Legais e Institucionais de Reúso de Água no Brasil: Proposta de Regulamentação do Reúso no Brasil**, (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SACAMOTO, P. H. Avaliação dos Processos Fenton e Fotofenton Aplicado no Tratamento de um Efluente Sintético Contendo o Antibiótico Amoxicilina.

Dissertação apresentada como requisito para o título de mestre pelo programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2014.

SCHRANK, S. G. Tratamento de Efluentes da Indústria de Couros Através de Processos Avançados de Oxidação.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obter o título de Doutor em Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2003.

SILVA, A. B.C. Remoção de Cor de Uma Solução com Corante Têxtil por Adsorção e Oxidação por Processo Fenton.

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Produção Civil do Departamento Acadêmico de Construção Civil – DACOC – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Curitiba, PR, 2013. Disponível em:

<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1041/1/CT_EPC_2012_2_02.PDF>. Acesso em 14/03/2016.

TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants.

Environmental and Industrial Applications. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; **JARDIM**, W. de F. **Processos oxidativos avançados**: caderno temático: Campinas: Unicamp, Instituto de Química, 2004.

TOMAZ, P. - **Conservação da Água**. São Paulo 1998. Ed. Digihouse.